



Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. 1963.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

GAUTHIER-VILLARS & C[ie],
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55.

164500-63

Imprimé en France.

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,

PUBLIÉS,

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835,

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS,

AVEC LE CONCOURS
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

TOME DEUX CENT CINQUANTE-SEPTIÈME.

DEUXIÈME PARTIE : SEPTEMBRE-OCTOBRE 1963.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS & Cie, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

Quai des Grands-Augustins, 55.

1963

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 2 SEPTEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. LÉON BINET.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

— Conférences données au Palais de la Découverte : 1° le 1er décembre 1962, n° D 88, par CHARLES-C. GILLISPIE : *Les Fondements intellectuels de l'introduction des probabilités en physique*; 2° le 6 décembre 1962, n° D 86, par MARCEL FLORKIN : *Ce qu'enseigne l'histoire de la médecine*; 3° le 16 juin 1962, n° D 85, par JOHANNES STEUDEL : *Le physiologiste Johannes Müller*; 4° le 5 janvier 1963, n° D 87, par WALDEMAR VOISÉ : *Les Savants de la renaissance et les prémisses de la sociologie*; 5° le 6 avril 1963, n° D 89, par GEORGES KERSAINT : *Fourcroy* (1755-1809). *Sa vie et son œuvre.*

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CANCÉROLOGIE. — *Influence de l'administration simultanée de réserpine et d'un corticoïde, sur la cancérisation du foie du Rat par le p-diméthylaminoazobenzène (DAB).* Note de M. **Antoine Lacassagne** et Mme **Lucienne Hurst**.

Les deux expériences rapportées ci-dessous ont été effectuées parallèlement à la série de quatre autres utilisant, à la même fin, la désoxycorticostérone ou l'hydrocortisone, et dont les résultats ont été publiés récemment [1]. Cette fois-ci, des rats mâles Wistar adultes, pesant entre 300 et 500 g, ont reçu, incorporés dans leur alimentation, non seulement du DAB et l'un de ces deux corticoïdes, mais de plus, de la réserpine, toutes les autres conditions précédemment indiquées restant les mêmes.

1. Avant de donner les résultats de ces deux expériences, il importe de rappeler la modification apportée au processus de cancérisation du foie du Rat par la réserpine qui, ajoutée au DAB, accélère l'efficacité de celui-ci [2]. Continuant de prendre comme référence l'évolution, en six stades, des lésions du foie soumis à l'intoxication par le DAB seul, voici les changements constatés chez plus de 70 rats (en majorité des mâles Wistar) qui reçurent une alimentation carencée en protéines et en riboflavine, contenant 0,6 g de DAB et 8 mg de réserpine par kilogramme.

Bien plus encore que dans le cas de l'hydrocortisone, la réserpine précipite la succession des étapes de l'intoxication par le cancérogène. Dès le début de la 5e semaine, la surface du foie devient granuleuse et — à quelques exceptions près — elle ne reprendra plus son apparence normale car, très rapidement, les lésions macroscopiques s'étendent et s'aggravent; de même, d'une façon générale, le rapport du poids du foie à celui du corps se maintient au-dessus de la moyenne. L'étude histologique confirme d'ailleurs que les stades II et IV se poursuivent sans qu'on puisse reconnaître un stade III intermédiaire. En effet, la destruction des lobules primitifs est déjà très avancée au début de la 5e semaine. Aussi, la mortalité spontanée est-elle très élevée à cette période; elle relève certainement d'une insuffisance hépatique aiguë. Très vite, les cellules biliaires, en même temps qu'elles participent à une régénération de néohépatocytes, se disposent souvent en petits conduits à lumière, comme cela se voit au stade IV; ceux-ci commencent à former des petits adénomes et kystes. Dès la 6e semaine, on trouve des cholangiectasies et des cholangiofibromes, qui ne se manifestent qu'au cours de la 10e semaine dans le cas d'adminis-

tration de DAB seul. L'aspect histologique de cirrhose fibrocanaliculaire se retrouve dans le foie de tous les animaux à partir de la 8e semaine. Le premier cas, où la transformation maligne histologiquement évidente signait le début du stade V, a été noté au 70e jour, sous forme d'un hépatome et d'un fibrocholangiocarcinome; d'autres cas de cancers hâtivement apparus ont été rencontrés aux 85e, 88e, 100e et 102e jours. (Rappelons que la cancérisation la plus précoce, rencontrée parmi toutes nos expériences avec le DAB seul, l'a été au 105e jour.) Le stade VI, où la très grosse majorité des animaux succombent, atteints de volumineuses tumeurs multiples, débute ici à la 9e semaine.

2. Dans deux expériences précédemment rapportées, les rats avaient ingéré, en sus du DAB, soit de la désoxycortisone, soit de l'hydrocortisone; les rats de ces deux expériences-ci ont été traités exactement de la même façon, la seule différence ayant été l'adjonction de réserpine.

a. Dans le cas de la désoxycorticostérone, les animaux au nombre de 13 ont survécu respectivement : 32, 53, 56, 67, 86, 156, 168, 180, 194, 202, 229, 233 et 278 jours. Sauf celui de 229 jours, tous les rats traités depuis 6 mois au moins ont été sacrifiés. A l'autopsie, l'aspect du foie a toujours paru normal; de même le restait le poids de l'organe.

L'action du corticoïde sur les hépatocytes se manifeste d'abord par une dualité de leur constitution : à la périphérie des lobules ils sont augmentés de volume, ont un cytoplasme grossièrement spongieux; celui des cellules de la moitié centrale du lobule est acidophile et granuleux. Mais, à la 8e semaine, il se produit une sorte d'inversion : ce sont les cellules centrales qui présentent de grosses vacuoles de surcharge graisseuse, tandis que les périphériques sont devenues plus basophiles. La stéatose s'étend progressivement à un nombre toujours plus grand de cellules. Au début du 6e mois, alors que jusqu'ici aucune tendance à la régénération sous forme de prolifération des conduits biliaires ne s'était manifestée, on constate la présence de petits cordons de cellules biliaires donnant naissance à de jeunes hépatocytes; les uns et les autres de ces éléments se multiplient par mitoses. Entre les lobules ainsi régénérés, on rencontre parfois quelques petits kystes biliaires, en l'absence de toute cirrhose. En outre, l'attention est attirée (comme dans les foies de tous les rats recevant de la réserpine associée ou non au DAB) par la fréquence des petits hépatocytes binucléés. Même après 278 jours d'administration du cancérogène, aucun signe de tendance à la transformation maligne ne peut être décelé.

b. L'expérience au moyen de l'hydrocortisone a été effectuée chez 11 animaux, qui ont survécu respectivement : 33, 48, 53, 84, 85, 92, 172, 176, 179, 185 et 189 jours.

Comme il fallait s'y attendre, l'association réserpine-hydrocortisone n'a pas empêché l'action du cancérogène de se manifester. Mais, contraire-

ment à ce qu'on aurait pu présumer, les effets stimulants de chacune des deux drogues ne se sont pas additionnés; le processus de cancérisation a même été ralenti. Le stade III, que caractérise le retour à une apparence normale du foie après régénération de nouveaux lobules, a duré pendant plus de 7 semaines. Les lobules régénérés présentent une dégénérescence stéatosique extrêmement marquée. Le stade IV s'est prolongé jusqu'à la fin de l'expérience. Deux rats seulement sont parvenus à un stade V signé par la présence de fibrocholangiocarcinomes (aux 172e et 179e jours). Le stade VI n'a pas été atteint.

3. Il est intéressant de faire connaître maintenant l'état des glandes surrénales dans les quatre cas d'administration orale, en sus du DAB : *a.* de désoxycorticostérone; *b.* d'hydrocortisone + réserpine.

a. Le poids des surrénales du premier lot était notablement diminué : en moyenne 24 mg pour des animaux pesant en moyenne 250 g à l'autopsie (au lieu d'environ 35 à 40 g chez les rats normaux de ce poids); l'atrophie porte principalement sur la zone glomérulaire. Toutefois, elle diminuait d'importance à partir du 4e mois; plusieurs des animaux atteints de cancers au stade VI avaient des surrénales d'aspect et de poids normaux.

b. Dans le cas aussi de l'hydrocortisone, l'atrophie des surrénales était prononcée (en moyenne 25,6 mg). Mais elle n'intéresse pas la glomérulaire qui, parfois même, paraît hypertrophiée à l'examen microscopique. Ce sont la zone fasciculée et principalement la réticulée qui sont atteintes. Les éléments de cette dernière diminuant non seulement en taille mais en nombre; à partir du 6e mois, les cellules endothéliales de la région se chargent de pigment.

c et *d.* La réserpine, dont on sait qu'elle produit l'hypertrophie du cortex surrénal, a exercé une influence antagoniste et prépondérante envers les corticoïdes. Le poids moyen des glandes, chez les rats ayant reçu de la désoxycorticostérone était de 36,4 mg, et de 40,4 chez ceux traités à l'hydrocortisone. Dans l'un et l'autre cas les surrénales apparaissent au microscope avec une structure sensiblement normale.

Conclusions. — 1° De façon apparemment paradoxale, la réserpine (activatrice de la cancérisation du foie par le DAB) accroît, quand elle est associée à la désoxycorticostérone, l'action inhibitrice de celle-ci, jusqu'à faire disparaître le pouvoir cancérogène du toxique.

2° L'association d'hydrocortisone avec la réserpine a pour conséquence le ralentissement du processus de cancérisation par le DAB, alors que chacune de ces deux drogues administrée isolément l'active.

3° Les surrénales, atrophiées par l'administration, soit de désoxycorticostérone, soit d'hydrocortisone à des rats soumis à l'intoxication par le DAB, conservent une apparence et un poids normaux en cas d'adjonction de réserpine.

(1) A. Lacassagne et L. Hurst, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1576.
(2) A. Lacassagne, L. Hurst et A. J. Rosenberg, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 903.

RADIOASTRONOMIE. — *Hydrogène neutre dans la couronne galactique ?* Note de MM. **Christiaan Alexander Muller, Jan Hendrik Oort** et **Ernst Raimond**.

En utilisant un amplificateur paramétrique quasi-dégénéré en tête de notre récepteur à huit canaux et du radiotélescope de 25 m de Dwingeloo [1], Pays-Bas, nous avons observé des profils de la raie 21 cm s'étendant de — 175 km/s jusqu'à + 175 km/s de vitesse radiale. Ces profils ont été relevés tous les 5 degrés en longitude et aux latitudes de — 40 et + 40°. La bande passante utilisée est de 20 kc/s (4,2 km/s).

En quatre endroits, des nuages d'hydrogène neutre ayant des vitesses supérieures à 100 km/s ont été détectés. On trouvera dans le tableau ci-dessous les coordonnées, la vitesse radiale moyenne, la demi-largeur et la température de brillance des maximums observés. Chaque maximum a été déterminé par deux mesures indépendantes. La vitesse radiale est mesurée par rapport au système local de référence, qui est défini par le mouvement moyen du gaz interstellaire dans le voisinage du Soleil. L'unité de température de brillance est approximativement 1°K. La dernière colonne du tableau donne le nombre d'atomes d'hydrogène présents dans une colonne de 1 cm² de section.

l^{II} (degrés).	b^{II} (degrés).	l^{I} (degrés).	b^{I} (degrés).	V_r (km/s).	W (km/s).	T_b (unités).	N (cm⁻²).
83,42	+40,68	50	+40	—116	27	1	5.10^{19}
88,47	+40,56	55	+40	-116	23	1	4 »
153,20	+38,99	120	+40	174	25	4	20 »
167,95	+38,74	135	+40	-152	25	1,5	7 »

Le diamètre à demi-intensité du nuage à $l^{I} = 120°$ est de 2°. Les dimensions angulaires des autres objets n'ont pu encore être déterminées. Pour l'instant, on peut avancer que le rayonnement observé à $l^{I} = 50°$ et $l^{I} = 55°$ est probablement émis par un même nuage. L'objet observé à $l^{I} = 135°$ n'a pu être détecté aux longitudes 130 et 140. Par conséquent, sa dimension angulaire est limitée à moins de 10° en longitude.

Dans quelques semaines, des observations permettant de déterminer les dimensions seront disponibles. Un programme d'observation pour la recherche d'objets à grande vitesse dans d'autres parties du ciel est également entrepris.

Il n'y a actuellement pas de possibilité de mesurer les distances. Si les nuages étaient des objets proches et de courte vie situés près du plan galactique, leur nombre serait étonnamment élevé. Par conséquent, nous tendons à conclure que les objets observés sont situés dans la couronne de notre galaxie. Toutefois, la grande dispersion de vitesse observée dans les nuages est un phénomène intriguant.

En plus des résultats donnés ci-dessus, les profils montrent plusieurs maximums et de longues ailes indiquant des vitesses allant jusqu'à ± 70 km/s. Certains de ceux-ci s'étendent en longitude sur des dizaines de degrés, si bien qu'ils sont probablement peu distants. Une étude de ces particularités est entreprise par les observatoires de Groningue et Leyde.

(1) H. VAN WOERDEN, K. TAKAKUBO et L. L. E. BRAES, *B. A. N.*, 16, 1962, p. 323.

(Observatoires de Dwingeloo et de Leyde, Pays-Bas.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la définition spectrale d'un opérateur de Green.* Note (*) de M. **Robert Carroll**, transmise par M. Henri Villat.

On étudie quelques équations différentielles opérationnelles à partir d'une construction spectrale d'un opérateur de Green généralisé.

On considère l'équation [*voir* (1), (2)]

$$(1)\qquad \sum_{i=0}^{m} A_i u^{(i)} = f; \qquad u^{(i)}(\tau) = 0 \qquad (0 \leq i \leq m-1),$$

où les A_i ($A_m = 1$) sont des opérateurs non bornés dans l'espace de Hilbert à base dénombrable E et l'on cherche $u \in \mathcal{E}^m$ (E), $A_i u^{(i)} \in \mathcal{E}^0$ (E),... satisfaisant à (1) [terminologie de (1), (2)]. En supposant que l'opérateur A_0 soit dominant, on pose

$$(2)\qquad u^{(m)} + \sum_{i=1}^{m-1} a_i \Lambda^{m-i} u^{(i)} + \Lambda^m q_0(S) u = f.$$

On admet que Λ soit un opérateur non borné, autoadjoint positif, avec $S = \Lambda^{-1} \in \mathcal{L}$ (E), $\| S \| \leq c$. D'ailleurs, q_0 (S) soit un polynome de degré m et soient les $a_i \in \mathcal{L}$ (E) ($1 \leq i \leq m-1$) et S permutables (aussi $a_i \Lambda \subset \Lambda a_i$). On écrit maintenant $u_{i+1} = \Lambda^{m-i-1} u^{(i)}$ ($0 \leq i \leq m-1$), ce qui donne une forme matricielle pour (2)

$$(3)\qquad \frac{d\vec{u}}{dt} + H \Lambda \vec{u} = \vec{f}.$$

Soit $\mathfrak{A}$ l'algèbre de Banach commutative engendrée par les a_i ($1 \leq i \leq m-1$), $a_0 = S$, et I. Le spectre conjoint des a_i ($0 \leq i \leq m-1$), $\sigma(a, \mathfrak{A}) = \sigma$ est l'image du spectre de Gelfand Φ_α par l'application

$$\alpha : \ \Phi_\alpha \to \sigma \subset \mathbf{C}^m, \qquad \text{où} \qquad (\hat{a}_0(\varphi), \ldots, \hat{a}_{m-1}(\varphi)) = \alpha(\varphi);$$

σ est compact et homéomorphe à Φ_α. On suppose qu'il existe m fonctions distinctes $\zeta_k(z)$, holomorphes dans

$$\Delta^\varepsilon = \Pi D_k^\varepsilon, \qquad \{ z_k : | z_k | < \| a_k \| + \varepsilon \} = D_k^\varepsilon,$$

solutions de l'équation $q(\zeta, z) = 0$, où $q(\zeta, z)$ est le polynome caractéristique de $\mathcal{H}$ ($\mathcal{H}$ étant H avec a_i remplacé par z_i).

La forme spectrale de l'opérateur de Green est la solution (unique) de l'équation

$$(4)\qquad \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial t} + \lambda \mathcal{H}\mathcal{G} = 0; \qquad \mathcal{G}(\tau, \tau) = \mathrm{I},$$

où

$$\mathcal{G} = ((\lambda^{i-j-1} w_i^{(j)})), \qquad 1 \leqq i \leqq m, \qquad 0 \leqq j \leqq m-1, \qquad \lambda = \frac{1}{z_0},$$

et les w_k satisfont à (2), avec a_i, S, Λ remplacés par des variables spectrales, et $w_k^{(l)}(\tau) = \delta_k^{l+1}$. Comme dans ([1]), ([2]) $\mathrm{N}\mathcal{H}\mathrm{N}^{-1} = \mathcal{D} = ((\zeta_k))$ et alors

$$\mathcal{G} = \mathrm{N}^{-1} \exp[-\lambda \mathcal{D}(t-\tau)]\,\mathrm{N}.$$

Il existe des w_k (uniques) telles que (4) a lieu avec la fonction $\mathcal{G}(t, \tau, z_i, \lambda)$ continue en (t, τ, z_i, λ) pour $0 \leqq \tau \leqq t < b < \infty$, $|z_i| \leqq c_1$ ($1 \leqq i \leqq m-1$; on prend $c_1 = \max \|a_i\|$), et $0 < \lambda < \infty$. Si $\mathrm{Re}\,\zeta_k \geqq 0$ dans σ, il résulte que $\mathcal{G}$ reste bornée dans σ quand $\lambda \to \infty$.

Maintenant on va construire un opérateur de Green en supposant d'abord que les a_i soient normaux et l'on considère la $\star$-algèbre de Banach $\mathcal{B}$ engendrée par a_i, $a_i^\star$ et I. Une fonction des z_i peut être considérée comme une fonction dans $\mathrm{B} = \beta(\Phi_{\mathcal{B}})$, où $\beta : \Phi_{\mathcal{B}} \to \mathbf{C}^{2m-1}$ est définie par

$$\beta(\varphi) = (\hat{a}_0(\varphi), \quad \ldots, \quad (\hat{a}_{m-1}(\varphi), \quad \hat{a}_1^\star(\varphi), \quad \ldots, \quad \hat{a}_{m-1}^\star(\varphi));$$

B est homéomorphe à $\Phi_{\mathcal{B}}$. On sait [*voir* ([3]), ([4])], en identifiant B et $\Phi_{\mathcal{B}}$, qu'il existe une mesure basique ν sur B et un isomorphisme isométrique

$$\theta : \quad \mathrm{E} \to \mathcal{J} = \int^{\oplus} \mathcal{J}(\xi)\, d\nu(\xi)$$

qui diagonalise l'algèbre $\mathcal{B}$. L'application Γ de Gelfand, $\Gamma : \mathrm{C}(\mathrm{B}) \to \mathcal{B}$ peut être étendue aux fonctions bornées de Baire M (B) de façon que Γ (étendue) applique M(B) dans l'algèbre de von Neumann $\mathcal{B}''$. Soit maintenant $\mathrm{T} = \{z \in \mathrm{B};\, z_0 = 0\}$; alors on démontre que $\nu(\mathrm{T}) = 0$. Donc $\mathcal{G}$ (pour $t > \tau$) peut être identifié à la fonction $\tilde{\mathcal{G}} \in \mathrm{M}(\mathrm{B})$, limite à chaque point des fonctions continues $\tilde{\mathcal{G}}_n$, nulles pour $z_0 = 0$, obtenues par régularisation de $\mathcal{G}$.

Théorème 1. — *Soient a_i des opérateurs normaux permutables et soient vérifiées les hypothèses ci-dessus sur les ζ_k. Alors $\mathrm{G} = \theta^{-1}\mathcal{G}\theta$ est un opérateur de Green pour* (3) *avec $(t, \tau) \to \mathrm{G}(t, \tau) \in \mathcal{E}^0(\vec{\mathcal{B}}_s'')$ et $t \to \mathrm{G}$, $\tau \to \mathrm{G}$ appartiennent à l'espace $\mathcal{E}^1(\mathcal{L}_s(\overrightarrow{\mathrm{D}(\Lambda)}, \vec{\mathrm{E}}))$.*

La démonstration est fondée sur des méthodes de ([5]); l'indice s désigne la topologie de la convergence simple.

Si les a_i ne sont pas normaux on suppose que $\|x\| \leqq \tilde{c}\,\|\hat{x}\|_\star$ ($\mathcal{A}$ est dite uniforme); ceci entraîne que $\mathcal{A}$ soit isomorphe topologiquement à une sous-algèbre $\tilde{\mathcal{A}} = \tilde{\mathrm{C}}(\sigma)$ de $\mathrm{C}(\sigma)$. De plus, on peut identifier (isométriquement) $\tilde{\mathrm{C}}(\sigma)$, par restriction, à une sous-algèbre $\tilde{\mathrm{C}}(\tilde{\sigma}) \subset \mathrm{C}(\tilde{\sigma})$ des fonctions continues sur la frontière de Šilov $\tilde{\sigma}$.

On pose $\overline{\mathrm{Re}\,\tilde{\mathrm{C}}(\tilde{\sigma})} = \tilde{\mathrm{R}}$; $\mathfrak{M}((\tilde{\mathrm{R}}))$ soit l'espace de fonctions bornées de Baire provenant des suites bornées d'origine dans $\tilde{\mathrm{R}}$. Pour e, $f \in \mathrm{E}$ arbitraires, l'application $\delta : \tilde{x} \to (xe, f)_{\mathrm{E}} : \tilde{\mathrm{C}}(\tilde{\sigma}) \to \mathbf{C}$ est continue et l'on définit (par Hahn-Banach) des mesures $\tilde{\nu}_{e,f}$ (non uniques) telles que $\int \tilde{x}\, d\tilde{\nu}_{e,f} = (xe, f)$. En écrivant l'isomorphisme $\Gamma : \tilde{\mathrm{C}}(\tilde{\sigma}) \to \mathfrak{A}$ on peut l'étendre par exemple à l'espace $\mathrm{M}(\tilde{\sigma})$ des fonctions bornées de Baire dans $\tilde{\sigma}$ de façon que $\Gamma : \mathrm{M}(\tilde{\sigma}) \to \mathcal{L}(\mathrm{E})$ (Γ étendu n'est pas un homomorphisme en général). Soit $\Xi = \{ z \in \sigma ; z_0 = 0 \}$, $\tilde{\Xi} = \Xi \cap \tilde{\sigma}$; on démontre que $\tilde{\nu}(\tilde{\Xi}) = 0$ si $\chi_{\tilde{\Xi}} \in \mathfrak{M}((\tilde{\mathrm{R}}))$ et alors $\mathcal{G}$ peut être identifiée dans $\tilde{\sigma}$ (ou σ) à une fonction bornée de Baire $\tilde{\mathcal{G}}$, $\tilde{\mathcal{G}} = 0$ pour $z_0 = 0$, comme ci-dessus. On peut représenter $\tilde{\mathcal{G}}$ comme limite à chaque point des suites bornées de fonctions d'origine dans $\tilde{\mathrm{C}}(\tilde{\sigma})$. En désignant par $\mathcal{L}_\omega(\mathrm{E})$ la topologie de la convergence simple faible, on [*cf.* (6)].

Théorème 2. — *Soit* $\mathfrak{A}$ *une algèbre uniforme avec* $c = 1$ *et* $\mathcal{G}$ *comme auparavant. On suppose aussi que* $\tilde{\mathrm{C}}(\tilde{\sigma})$ *soit Dirichlet ou que* $\chi_{\tilde{\Xi}} \in \mathfrak{M}((\tilde{\mathrm{R}}))$; *alors* $\mathrm{G} = \Gamma \mathcal{G} \in \mathcal{L}(\vec{\mathrm{E}})$ *est uniquement bien définie et* $(t, \tau) \to \mathrm{G} \in \mathcal{E}^0(\mathcal{L}_\omega(\vec{\mathrm{E}}))$, *avec*

$$t \to \mathrm{G}, \qquad \tau \to \mathrm{G} \in \mathcal{E}^1(\mathcal{L}_\omega(\overrightarrow{\mathrm{D}(\Lambda)}, \vec{\mathrm{E}})).$$

Si Γ *peut être étendue à* $\mathcal{G}\overline{\mathcal{G}}$ *avec* $\Gamma(\mathcal{G}\overline{\mathcal{G}}) = \mathrm{GG}^*$, *alors on remplace* $\mathcal{L}_\omega$ *par* $\mathcal{L}_s$.

Dans le théorème 2 les mêmes conclusions subsistent si $\mathfrak{A}$ est uniforme et si $\chi_{\tilde{\Xi}}$ peut être représentée comme limite à chaque point des suites de fonctions d'origine dans $\tilde{\mathrm{C}}(\tilde{\sigma})$ et dominées dans $\mathrm{L}^1(\tilde{\nu}_{e,f})$ pour toutes e, f. D'autres représentations pour $\mathcal{G}$ sont aussi naturelles; par exemple, on considère $\mathcal{G}$ dans $\mathrm{H}^\infty(\Delta)$, où Δ est un polydisque contenant σ (avec $|z_0 - c/2| < c/2$) et $\mathcal{G}$ définit un opérateur de Green généralisé sans hypothèse supplémentaire sur $\mathfrak{A}$. Ensuite, si

$$k \| (\mathrm{S}p + \zeta_t(a))\, x \| \geq \| x \| \quad \text{pour tout } x \in \mathfrak{A} \quad \text{et} \quad \mathrm{Re}\, p > \xi_0,$$

on trouve $\mathrm{G}_1 \in \mathcal{D}'_+(\mathfrak{A}(k))$ qui, avec ses dérivées, engendre un opérateur de Green abstrait dans $\mathfrak{A}(k)$ [$\mathfrak{A}(k)$ est l'extension de Arens de (7) et l'on utilise la transformation de Laplace suivant (8)].

(*) Séance du 26 août 1963.

(1) R. Carroll et J. Neuwirth, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2885.
(2) R. Carroll et J. Neuwirth, *Trans. Amer. Math. Soc.* (sous presse).
(3) J. Dixmier, *Les algèbres d'opérateurs dans l'espace hilbertien*, Paris, 1957.
(4) K. Maurin, *Metody przestrzeni Hilberta*, Warsaw, 1959.
(5) R. Carroll, *J. Math. Mech.*, 12, 1963, p. 69-102.
(6) J. Wermer, *Banach algebras and analytic functions*, New York, 1961.
(7) R. Arens, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 88, 1958, p. 536-548.
(8) L. Schwartz, *Lectures on mixed problems in partial differential equations and representations of semi groups*, Bombay, 1958.

(*New Brunswick, N. J.*)

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Sur l'unicité des solutions d'équations aux dérivées partielles non linéaires.* Note de M. **David E. Edmunds**, présentée par M. Jean Leray.

Foias [1] a donné des théorèmes d'unicité pour les équations de Navier-Stokes. Ici nous donnons des résultats analogues pour un système plus général d'équations d'évolution non linéaires.

Soit $H = [L^2(R^n)]^{mn}$, où m (≥ 1) et n (≥ 2) sont des entiers positifs; soient V, resp. V_1, l'adhérence dans H, resp. $[H^1(R^n)]^{mn}$ [2], de l'ensemble $\mathcal{V}$ des $u = (u^1, \ldots, u^m)$, où $u^i : R^n \ni x \to u^i(x) = (u^i_j(x)) \in R^n$ ($i = 1, \ldots, m$), avec

$$u^i \in (C_0^\infty)^n, \qquad \operatorname{div} u^i = 0 \qquad (i = 1, \ldots, m) \quad [3].$$

Tous les espaces considérés sont des espaces réels.

Comme dans [1], une solution, resp. solution forte, des équations considérées sera une fonction $u(t) \in L^2(-\infty, T; V)$, resp. $L^2(-\infty, T; V_1)$, nulle pour $t < 0$ et vérifiant au sens de la théorie des distributions le système

$$(1)\quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial u^i_j}{\partial t} - \displaystyle\sum_{k,l=1}^{n} \dfrac{\partial}{\partial x_l}\left(a^i_{kl}\dfrac{\partial u^i_j}{\partial x_k}\right) + a^i u^i_j - \displaystyle\sum_{r=1}^{m}\sum_{l=1}^{n} b^{ir}_j \dfrac{\partial}{\partial x_l}\left(u^i_j u^r_l\right) = f^i_j + w^i_j \otimes \delta + \dfrac{\partial p^i}{\partial x_j} \\ \qquad\qquad (i = 1, \ldots, m;\ j = 1, \ldots, n), \end{array} \right.$$

où $T > 0$, $f(t) \in L^2(-\infty, T; H)$, $f(t) = 0$ pour $t > 0$, $w \in V$ sont données d'avance, et les p^i sont des distributions sur $(-\infty, T) \times R^n$. On suppose que les a^i_{kl}, $\partial a^i_{kl}/\partial x_j$, a^i appartiennent à $L^\infty(Q_T) \cap C^\infty(Q_T)$ [4] (où $Q_T = [0, T] \times R^n$), et que dans Q_T,

$$(2)\quad \left\{ \begin{array}{l} |a^i_{jk}(x, t) - a^i_{jk}(x', t)| \leq M_i |x' - x|^{\lambda_i}, \\ \left|\dfrac{\partial a^i_{jk}}{\partial x_r}(x, t) - \dfrac{\partial a^i_{jk}}{\partial x_r}(x', t)\right| \leq M_i |x' - x|^{\lambda_i}, \\ |a^i(x, t) - a^i(x', t)| \leq M_i |x' - x|^{\lambda_i}, \\ |a^i_{jk}(x, t) - a^i_{jk}(x, t')| \leq M_i |t' - t|^{\lambda_i}, \\ \qquad (i = 1, \ldots, m;\ j, k, r, = 1, \ldots, n). \end{array} \right.$$

où $\lambda_i > 0$, $M_i > 0$. Aussi on suppose qu'il existe des constantes $\alpha_i > 0$ telles que dans Q_T,

$$(3)\quad \sum_{j,k=1}^{n} a^i_{jk}\xi_j\xi_k \geq \alpha_i \sum_{j=1}^{n} \xi_j^2 \qquad (i = 1, \ldots, m)$$

pour tout $\xi = (\xi_j) \in R^n$, et que les $b^{ir}(t) \in C^\infty(0, T)$.

THÉORÈME. — *La solution, resp. solution forte, des équations* (1) *est unique dans la classe* $\mathcal{J}$ (o, T) $\cap$ L^∞ (o, T; H), *resp.* $\mathcal{J}$ (o, T), *où*

$$\mathcal{J}(0, T) = \bigcup_{p>n} \bigcup_{q>2p(p-n)^{-1}} L^q(0, T; [L^p(R^n)]^{mn}).$$

Démonstration. — Il résulte de (2), (3) qu'il existe une solution élémentaire Z^j de l'équation du type parabolique

$$\frac{\partial v}{\partial t} - \sum_{k,l=1}^{n} \frac{\partial}{\partial x_k}\left(a^j_{kl}\frac{\partial v}{\partial x_l}\right) + a^j v = 0$$

qui a beaucoup de propriétés de la solution élémentaire E de l'équation de la chaleur ([5]). Donc les méthodes de ([1]) sont valables ici, en remplaçant E par Z^j.

Application. — Si l'on applique les méthodes de ([6]), on peut obtenir les analogues des théorèmes de ([1]) pour les équations de la Magnétohydrodynamique.

([1]) C. FOIAS, *Bull. Soc. math. Fr.*, 89, 1961, p. 1-8.

([2]) $H^1(R^n)$ est l'espace des fonctions de $L^2(R^n)$ dont les dérivées distributions du premier ordre appartiennent à $L^2(R^n)$.

([3]) C_0^∞ est l'espace des fonctions indéfiniment différentiables à support compact dans R^n.

([4]) $C^\infty(Q_T)$ est l'espace des fonctions indéfiniment différentiables dans Q_T.

([5]) *Cf.* par exemple : A. M. IL'IN, A. S. KALASHINIKOV et O. A. OLEINIK, *Uspehi Mat. Nauk*, 17, 1962, p. 3-146 [article traduit dans *Russian Mathematical Surveys*, 17 (3), 1962, p. 1-143].

([6]) J.-P. AUBIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 350.

(*Department of Pure Mathematics, University College, Cardiff, Great Britain.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Processus de Markov équivalents et semi-groupes d'opérateurs.* Note de M. **Albert T. Bharucha-Reid**, transmise par M. Joseph Kampé de Fériet.

1. Soient $X = \{x(t), t \in T\}$ et $Y = \{y(t), t \in T\}$, où

$$T = \{t : t \geq 0\} \quad \text{ou} \quad T = \{n : n = 0, 1, 2, \ldots\},$$

deux processus de Markov définis sur le même espace de probabilité, et ayant pour espaces des phases respectivement $(E, \mathcal{A})$ et $(F, \mathcal{B})$.

Nous désignerons également par $P(t, x, \Gamma)$ et $Q(t, y, \Gamma')$, où $t \in T$, $x \in E$, $y \in F$, $\Gamma \in \mathcal{A}$ et $\Gamma' \in \mathcal{B}$, les probabilités de transition stationnaires associées respectivement à X et Y.

Dynkin [1] a introduit la notion de processus de Markov équivalents et en a donné la définition suivante :

Deux processus de Markov X *et* Y *sont dits équivalents s'ils ont le même espace des phases et la même probabilité de transition.*

Dans cette Note, nous donnons une autre définition des processus de Markov équivalents. Notre définition est basée sur la théorie des opérateurs et offre l'avantage d'utiliser la représentation bien connue des processus de Markov par des semi-groupes d'opérateurs de contraction dans les espaces de Banach [(2), (3)].

Soient $\{U(t), t \geq 0\}$ et $\{V(t), t \geq 0\}$ des semi-groupes de classe (C_0) dans les espaces de Banach $\mathfrak{W}$ et $\mathfrak{Z}$ respectivement; $\{U(t)\}$ et $\{V(t)\}$ sont dits *semi-groupes équivalents* [4] s'il existe un homéomorphisme linéaire H de $\mathfrak{Z}$ sur $\mathfrak{W}$ et des constantes réelles ω et α (α positive) telle que

$$U(t) = H(e^{\omega t} V(\alpha t)) H^{-1}.$$

Définition. — *Deux processus de Markov* X *et* Y *dépendant d'un paramètre continu, possédant les représentations* $\{S(t)\}$ *et* $\{T(t)\}$ *par des semi-groupes dans les espaces de Banach* $\mathfrak{X}$ *et* $\mathfrak{Y}$ *respectivement, seront dits équivalents si leurs représentations par semi-groupes sont équivalentes au sens de la définition donnée ci-dessus. Pour les processus de Markov, les constantes* ω *et* α *seront respectivement égales à* 0 *et* 1. *Dans le cas des processus à valeurs discrètes du paramètre, la relation d'équivalence devient :*

$$T^n = H(S^n) H^{-1}.$$

2. Nous énonçons maintenant quelques résultats relatifs aux processus de Markov (ou semi-groupes) équivalents; l'étude détaillée de ces résultats sera donnée dans une publication ultérieure.

a. La relation d'équivalence est réflexive, symétrique et transitive.

b. Si A et B sont les générateurs infinitésimaux des semi-groupes de Markov équivalents $\{S(t)\}$ et $\{T(t)\}$ respectivement, alors $B = HAH^{-1}$. La relation entre les domaines de A et B est donnée par

$$\mathcal{D}(B) = H\,\mathcal{D}(A).$$

c. La relation entre les opérateurs résolvants des semi-groupes de Markov équivalents est donnée par

$$R(\lambda; B) = H\,R(\lambda; A)\,H^{-1}.$$

d. Si $\mathcal{F}(S)$ et $\mathcal{F}(T)$ désignent respectivement les ensembles de points fixes de $S(t)$ et $T(t)$, alors $\mathcal{F}(T) = H\,\mathcal{F}(S)$.

e. Si les espaces de Banach, $\mathfrak{X}$ et $\mathfrak{Y}$, dans lesquels sont définis les semi-groupes de Markov, sont isomorphes isométriquement ([5]), alors les processus de Markov associés sont équivalents. La réciproque n'est pas vraie. Il résulte du théorème de Banach-Mazur ([6]) que, si $\{S(t)\}$ est un semi-groupe de Markov dans un espace de Banach séparable, alors il existe un semi-groupe équivalent dans un sous-espace de $C[0, 1]$, espace des fonctions continues sur $[0, 1]$.

f. Un semi-groupe non markovien peut être équivalent à un semi-groupe markovien; cependant le semi-groupe non markovien sera borné et de la même classe de base que le semi-groupe markovien. Un exemple est donné dans ([7]).

g. Étant donné un semi-groupe de Markov dans un espace de Hilbert $\mathfrak{H}_1$, un semi-groupe équivalent peut être construit dans un espace de Hilbert $\mathfrak{H}_2$ en construisant la famille spectrale équivalente à celle de $\{S(t)\}$ associée à la représentation de Sz. Nagy ([8]). En particulier, si A et B sont les générateurs infinitésimaux de $\{S(t)\}$ et $\{T(t)\}$ respectivement, alors il résulte d'un théorème de Dolph ([9]) que la résolvante de $\{T(t)\}$ admet la représentation

$$R(\lambda; B) = H\,R(\lambda; A)\,H^{-1} = J\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d(H\,G(\xi)\,H^{-1})}{i\xi - \lambda},$$

où J est une projection de l'espace dilaté associé à $\mathfrak{H}_1$ sur $\mathfrak{H}_1$, et $\{G(\xi)\}$ est la famille spectrale associée à $\{S(t)\}$.

Remarque. — *b* et *c* sont donnés dans ([4]), dans le cas général, c'est-à-dire si $\omega \neq 0$ et $\alpha \neq 1$.

3. Dans une publication ultérieure, nous considérerons également le problème de la caractérisation des processus de Markov équivalents. En particulier, nous montrerons que, dans certains cas, la caractérisation des processus équivalents à un processus donné de générateur infinitésimal A est liée à la détermination de la classe des semi-groupes de Markov dont les générateurs infinitésimaux sont de la forme A + B, où B est un opérateur de la classe de perturbation de A.

(1) E. B. DYNKIN, *Fondements de la théorie des processus de Markov* (en russe), Moscou, 1959.
(2) M. LOÈVE, *Probability theory* (2e éd.), Princeton, 1960.
(3) E. B. DYNKIN, *Teor. Veroyatnost. i. Primenin.*, 1, 1956, p. 25-37.
(4) T. W. MULLIKIN, *Pacific. J. Math.*, 9, 1959, p. 791-804.
(5) Equivalent spaces in the sense of Banach.
(6) S. BANACH, *Théorie des opérations linéaires*, Warsaw, 1932.
(7) A. T. BHARUCHA-REID, *Teor. Veroyatnost. i. Primenin* (sous presse).
(8) Z. Sz. NAGY, *Acta Sc. Math.*, 15, 1953, p. 87-92.
(9) C. L. DOLPH, Manuscrit non publié.

(*Institute of Mathematical Sciences, Matscience, Madras 4, India.*)

MÉCANIQUE ANALYTIQUE. — *Le problème de la séparation des variables pour les systèmes dynamiques à deux et trois degrés de liberté.* Note (*) de M. **Georges Mayné**, transmise par M. Frans Van den Dungen.

Les analyses de Burgatti (1) et Dall'Acqua (2) d'une part, de Saltykow (3) d'autre part, basées sur les conditions de séparabilité de Levi-Civita (4), conduisent aux mêmes types de systèmes dynamiques intégrables par séparation des variables. Ce résultat, établi pour les systèmes à deux et trois degrés de liberté, est fondé sur l'étude de la compatibilité du système différentiel définissant les coefficients des momentoïdes dans la fonction hamiltonienne.

Un système dynamique scléronôme sera séparable si sa fonction hamiltonienne

$$H = \frac{1}{2} g^{ij} p_i p_j + V(x^1, \ldots, x^n) \tag{1}$$

vérifie les $[n(n-1)]/2$ conditions de Levi-Civita

$$\left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\partial H}{\partial p_i}\left(\dfrac{\partial H}{\partial p_j}\dfrac{\partial^2 H}{\partial x^i \partial x^j} - \dfrac{\partial H}{\partial x^j}\dfrac{\partial^2 H}{\partial p_j \partial x^i}\right) - \dfrac{\partial H}{\partial x^i}\left(\dfrac{\partial^2 H}{\partial x^j \partial p_i}\dfrac{\partial H}{\partial p_j} - \dfrac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial p_j}\dfrac{\partial H}{\partial x^j}\right) = 0 \\ \qquad (i \neq j;\ i, j = 1, \ldots, n). \end{array} \right. \tag{2}$$

En substituant (1) dans (2), on obtient un polynome du 4e degré en les p qui doit être identiquement nul. Les termes homogènes du 4e degré en les p donnent lieu à un système différentiel permettant de définir les fonctions $g^{ij}(x^1, \ldots, x^n)$

$$\begin{aligned} (3)\qquad & \frac{1}{2}(g^{vs} g^{ul} + g^{vl} g^{us}) g^{rr}_{uv} + (g^{vr} g^{us} + g^{vs} g^{ur}) g^{rl}_{uv} \\ & \qquad + g^{vr} g^{ur} g^{sl}_{uv} + (g^{vr} g^{ul} + g^{vl} g^{ur}) g^{rs}_{uv} \\ & - \frac{1}{2} g^{rr}_u (g^{vl} g^{us}_v + g^{vs} g^{ul}_v) - g^{vr} g^{sl}_u g^{ur}_v \\ & \qquad - g^{rl}_u (g^{vr} g^{us}_v + g^{us} g^{ur}_v) - g^{rs}_u (g^{vr} g^{ul}_v + g^{vl} g^{ur}_v) \\ & - \frac{1}{2} g^{rr}_v (g^{vl}_u g^{us} + g^{ul} g^{vs}_u) - g^{ls}_v g^{ur} g^{vr}_u \\ & \qquad - g^{rl}_v (g^{vr}_u g^{us} + g^{vs}_u g^{ur}) - g^{rs}_v (g^{vr}_u g^{ul} + g^{vl}_u g^{ur}) \\ & \qquad + \frac{1}{2} g^{uv} g^{rr}_v g^{ls}_u + \frac{1}{2} g^{uv} g^{ls}_v g^{rr}_u + g^{rl}_v g^{uv} g^{rs}_u + g^{uv} g^{rl}_u g^{rs}_v = 0 \qquad (u \neq v), \end{aligned}$$

avec

$$g^{rl}_{uv} = \frac{\partial^2 g^{rl}}{\partial x^u \partial x^v}.$$

L'annulation des termes du second degré en p et du terme indépendant détermine la fonction potentielle V si les fonctions g^{ij} sont connues

$$(4)\qquad (g^{ik}g^{jl}+g^{il}g^{jk})\frac{\partial^2 V}{\partial x^l\,\partial x^j}-(g^{ik}_j g^{jl}+g^{il}_j g^{jk}-g^{ij}g^{kl}_j)\frac{\partial V}{\partial x^i}$$

$$-(g^{ik}g^{jl}_i+g^{il}g^{jk}_i-g^{ij}g^{kl}_i)\frac{\partial V}{\partial x_j}=0\qquad (i\neq j),$$

$$(4')\qquad g^{ij}\frac{\partial V}{\partial x^i}\frac{\partial V}{\partial x^j}=0.$$

Le système (3) qui comporte $[(n+3)!/(n-1)!\,4!]\,[n(n-1)/2]$ équations de $[n(n+1)/2]$ fonctions inconnues $g^{ij}(x_1,\ldots,x^n)$, peut se mettre sous forme normale. $[n^2(n^2-1)/2]$ de ces relations fournissent les expressions des dérivées secondes mixtes; les autres peuvent être considérées comme des conditions de compatibilité en les dérivées premières. Pour les systèmes à trois degrés de liberté, ces dernières relations peuvent s'écrire simplement moyennant l'introduction de fonctions auxiliaires

$$(5)\qquad \alpha^{ij}_k\equiv g^{ij}_k-\frac{1}{2}\frac{g^{ki}}{g^{kj}}g^{jj}_k-\frac{1}{2}\frac{g^{kj}}{g^{ki}}g^{ii}_k$$

qui ont la signification suivante :

a. Si $\alpha^{ij}_k=0\,(i,j=1,2,3)$, k est un indice de première espèce au sens de Burgatti (1) et Dall'Acqua (2);

b. Si $\alpha^{ij}_k=0\,(i,j=1,2,3)$, avec $g^{ll}_k=0$,

$$\sigma_{lk}\equiv\frac{\partial^2 H}{\partial x^k\,\partial p_l}\frac{\partial H}{\partial p_k}-\frac{\partial^2 H}{\partial p_l\,\partial p_k}\frac{\partial H}{\partial x^k}=0$$

et l'on se trouve en présence d'une solution singulière de classe 1 au sens de Saltykow (3).

Après élimination des g^{ij}_k dans les conditions de compatibilité de (3), on trouve

$$(6)\qquad \left\{\begin{aligned}&\Big\{(g^{zt}g^{xr}-g^{zr}g^{xt})\\&\quad\left[\frac{1}{g^{zr}}\alpha^{zr}_x-\frac{1}{g^{zt}}\alpha^{zt}_x+\frac{1}{2g^{xz}}\left(\frac{g^{xr}}{g^{zr}}-\frac{g^{xt}}{g^{zt}}\right)g^{zz}_x\right]+g^{xz}\alpha^{rt}_x\Big\}\alpha^{rt}_z=0\\&\qquad(x\neq z;\; x,z,r,t=1,2,3)\end{aligned}\right.$$

et neuf autres relations d'expression plus compliquée.

On dispose donc de 27 équations pour déterminer les neuf fonctions α. L'étude de ce système montre que seule la solution triviale $\alpha^{ij}_k=0$ permet d'éviter $\sigma_{ij}=0$.

Tous les indices étant de 1re espèce, on retrouve donc le cas essentiellement géodésique de Levi-Civita (4).

Si certains g^{ij} sont nuls, les fonctions α ne sont plus définies, mais on arrive encore à la même conclusion, sauf si $g^{ij}=0$ pour $i\neq j$; dans ce

cas, le système différentiel (3) est complet et conduit aux systèmes de Stäckel ([5]).

Si certaines fonctions α diffèrent de zéro, le système (6) n'est compatible que si deux des trois fonctions σ_{ij} sont nulles.

1. $\sigma_{31} = \sigma_{21} = 0$: Il en résulte

$$\alpha_1^{rs} = 0 \quad (r, s = 1, 2, 3), \qquad \text{avec } g_1^{33} = g_1^{22} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial V}{\partial x^1} = 0.$$

Les conditions (6) sont satisfaites, sauf pour u, $v = 2, 3$ qui ne sont vérifiées que par la solution triviale $\alpha_k^{ij} = 0$ ($k = 2, 3$) si l'on veut éviter l'annulation de la troisième fonction σ,

$$(4') \qquad g^{23} \frac{\partial V}{\partial x^2} \frac{\partial V}{\partial x^3} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{\partial V}{\partial x^2} = \frac{\partial V}{\partial x^3} = 0 \quad \text{en vertu de (4)}.$$

Puisque tous les indices sont de 1re espèce et que la fonction potentielle est constante, on se trouve en présence d'un cas particulier du « cas géodésique ».

Si $g^{23} = 0$, tous les α ne sont plus définis; mais le système (3) est complet. L'indice 1 est de 1re espèce; les indices 2 et 3 de 2e espèce. Le calcul conduit à des résultats équivalents à ceux de Dall'Acqua ([6]).

2. $\sigma_{31} = \sigma_{32} = 0$: $\alpha_k^{rs} = 0$ ($k = 1, 2$) et comme $g_1^{33} = g_2^{33} = 0$, les conditions (6) sont vérifiées; le système (3) est complet; on est conduit aux systèmes obtenues par Dall'Acqua ([6]) lorsque les indices 1 et 2 sont de 1re espèce et l'indice 3 de 2e espèce.

3. $\sigma_{32} = \sigma_{21} = 0$: $\alpha_k^{rs} = 0$ ($k = 1, 2$), mais cette fois, $g_u^{vv} \alpha_v^{rs} \neq 0$ et les conditions de compatibilité ne sont plus satisfaites. Le système (3) sera compatible si $\sigma_{23} = 0$; si l'on permute les axes x^2 et x^3, on obtient un cas particulier de l'hypothèse 2. Si les trois fonctions σ_{ij} sont nulles, les systèmes séparables ainsi définis sont des cas particuliers des systèmes déjà obtenus.

Systèmes bidimensionnels. — Si $n = 2$, (3) comporte cinq relations avec deux conditions (6) faisant intervenir deux fonctions α (5). La solution triviale $\alpha_1^{12} = \alpha_2^{12} = 0$ de (6) rend le système (3) complet; elle conduit au cas essentiellement géodésique.

Si l'on considère la solution non triviale, le système (3) doit être complété par la relation

$$g^{12} g_2^{11} g_1^{22} (g^{11} g^{22} - g^{12^2}) = 0.$$

a. $g^{12} = 0$, (3) est complet; il définit des systèmes de Stäckel;

b. $g_1^{22} = 0 \rightarrow \sigma_{21} = 0$. On retrouve la solution de Dall'Acqua lorsque l'indice 1 est de 1re espèce et l'indice 2 de 2e espèce;

c. $g_2^{11} = 0 \rightarrow \sigma_{12} = 0$; c'est le cas *b* quand on inverse les axes x^1 et x^2.

Dans le *cas général* de n degrés de liberté, les $[n^2(n-1)/2]$ fonctions α devront satisfaire un système de

$$\frac{(n+3)!}{(n-1)!\,4!}\,\frac{n(n-1)}{2}-\frac{n^2(n^2-1)}{4}=\frac{n^2(n^2-1)}{4}\left[\frac{(n+3)(n+2)}{12}-1\right]\quad\text{équations.}$$

Lorsque n augmente, le nombre de relations de compatibilité croît plus rapidement que le nombre d'inconnues α. On comprend dès lors mieux pourquoi il n'est pas possible d'obtenir plus de cas de séparabilité que n'en prévoit la théorie classique de Burgatti et Dall'Acqua.

(*) Séance du 1er juillet 1963.
(1) P. BURGATTI, *Rom. Linc. Rend.* (Roma), (5), 20¹, 1911, p. 108.
(2) DALL'ACQUA, *Palermo Rend. Circ. mat.*, 33, 1912, p. 341.
(3) N. SALTYKOW, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2090.
(4) T. LEVI-CIVITA, *Math. Ann.*, 59, 1904, p. 381.
(5) STÄCKEL, *Habilitationschrift*, Halle, 1891.
(6) DALL'ACQUA, *Math. Ann.*, 66, 1909, p. 389.

(*Faculté des Sciences, Université libre de Bruxelles,*
50, *avenue Franklin-Roosevelt, Bruxelles* (5) *Belgique.*)

HYDRAULIQUE. — *Dispositif électronique placé en liaison entre les moulinets hydrométriques et les compteurs d'impulsions électromécaniques.* Note de MM. **Jean Piquemal** et **Henri Saby**, transmise par M. Léopold Escande.

Un dispositif électronique simple assure une sécurité absolue de fonctionnement des compteurs électromécaniques associés aux moulinets.

L'exploitation des indications fournies par les moulinets hydrométriques est obtenue généralement après dépouillement de l'enregistrement des impulsions qu'ils fournissent. Il s'agit là d'une opération longue et ingrate qu'on peut éviter en utilisant des compteurs électromécaniques totalisant les impulsions émises pendant un temps déterminé.

L'emploi de compteurs comporte cependant deux inconvénients majeurs. Les totalisateurs ayant une cadence de comptage élevée nécessitent une puissance de commande importante pouvant endommager, à l'usage, les contacts des moulinets. D'autre part, ces derniers, présentent très souvent un fonctionnement défectueux comme le montre l'enregistrement de l'intensité qui les traverse (*fig.* 2). Des impulsions de caractère aléatoire sont ainsi enregistrées et viennent fausser les mesures.

Pour pallier les deux inconvénients que nous venons de résumer, nous avons mis au point le montage correspondant au schéma de la figure 1. Ce dispositif équipé de semi-conducteurs est constitué de deux parties principales.

La partie A comprend un transistor de puissance. Dans le circuit du collecteur se trouve la bobine du compteur. La base reçoit les impulsions du circuit B.

La partie B est un circuit monostable dont le fonctionnement est bien connu. Lorsqu'il est soumis à une impulsion il bascule et ne revient à son état d'équilibre stable qu'au bout d'un certain temps, fonction du produit RC. Au total, une impulsion incidente se traduit par une impulsion de sortie dont la durée est celle de la phase transitoire. Pendant ce temps toute impulsion succédant à celle de déclenchement est sans effet, ce qui revient par conséquent, à éliminer l'influence des faux contacts. Les figures 3 et 4, qui montrent respectivement la forme d'une impulsion incidente et de l'impulsion correspondante restituée par le montage, illustrent le fonctionnement du dispositif.

Le circuit monostable est commandé par un transistor OC 71. Un pont diviseur, $R_1 R_2$ maintient ce transistor bloqué. Le contact en se fermant court-circuite R_2; le transistor se débloque et une impulsion apparaît sur son collecteur.

Ce transistor isole le moulinet du montage proprement dit; il évite ainsi tout déclenchement intempestif dû au fonctionnement de moulinets opérant simultanément.

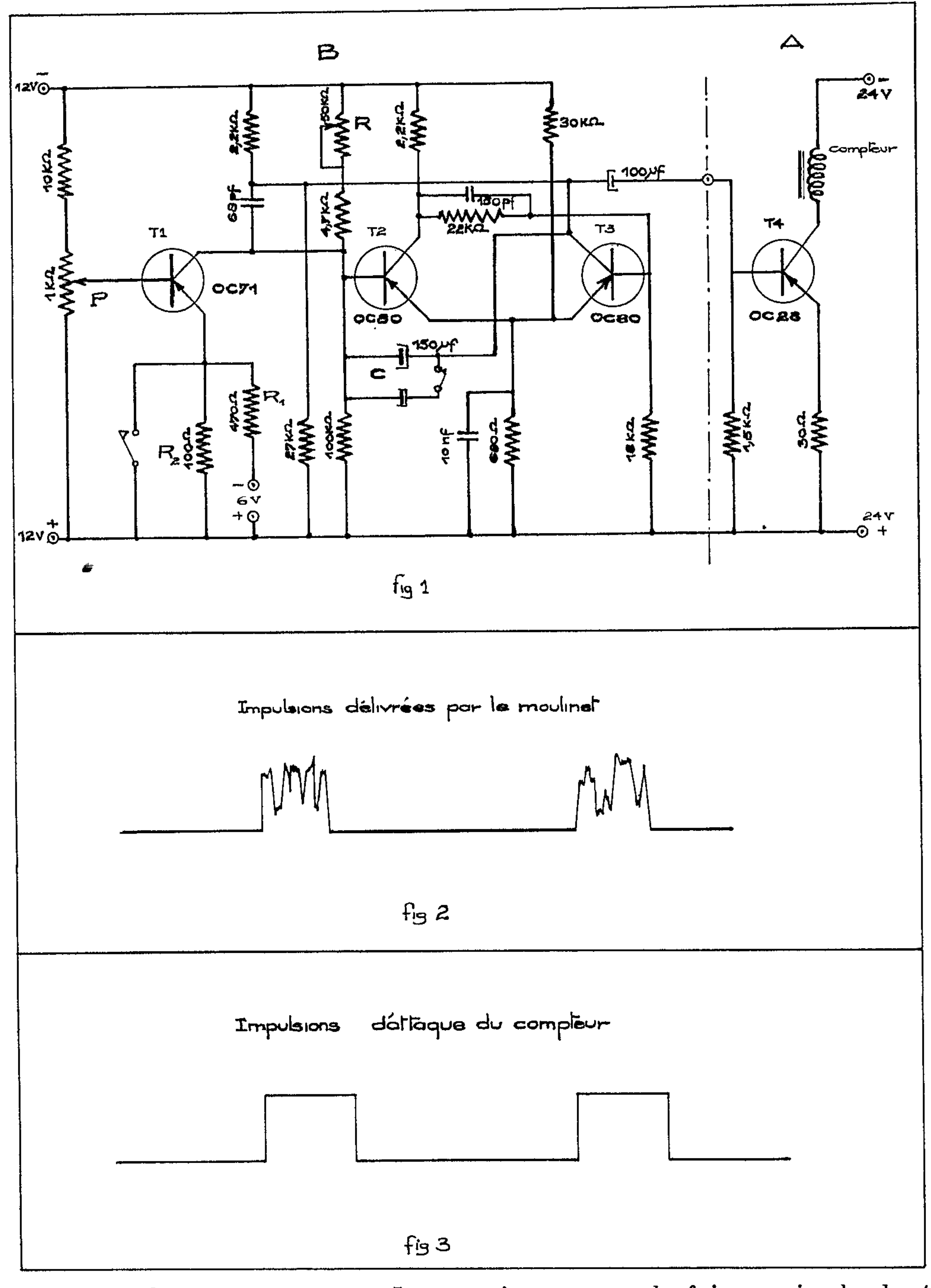


fig 1

fig 2

fig 3

Deux réglages sont prévus. Le premier permet de faire varier la durée de l'impulsion restituée de 10 à 75 ms pour l'adapter à la vitesse de rotation du moulinet utilisé; on agit pour cela sur R. Le deuxième

concerne le seuil de fonctionnement de l'ensemble. Par action sur le potentiomètre P on bloque plus ou moins le transistor T_1 pour compenser l'influence de la résistance de fuite pouvant se placer en parallèle sur R_2.

Le dispositif que nous venons de décrire répond aux conditions que nous avons définies plus haut. D'une part, le courant qui traverse le contact des moulinets est relativement faible puisqu'il n'est que de 12 mA, d'autre part les conséquences des faux contacts sont éliminées. Il assure aussi une totale sécurité de fonctionnement de l'ensemble moulinet-compteur.

PHYSIQUE THÉORIQUE ATOMIQUE. — *Introduction à la Mécanique de phase : l'atome d'hélium* [1]. Note (*) de MM. **Jean-Paul Auffray** et **Melvin Sobol**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous présentons, dans la Note que voici, une description de l'atome d'hélium à l'état fondamental basée sur une Mécanique nouvelle que nous proposons d'appeler la *Mécanique de phase* [2].

Nous ne nous étendrons pas, ici, sur les raisons pour lesquelles nous avons entrepris de développer cette Mécanique. Nous rappellerons seulement que plusieurs physiciens éminents, parmi lesquels A. Einstein, L. de Broglie et E. Schrödinger, ont beaucoup insisté sur certaines difficultés de la Mécanique quantique orthodoxe. Pour plus amples détails nous renvoyons le lecteur aux nombreux Mémoires qui ont paru sur la question [3]

Nous fondons la Mécanique de phase sur deux postulats principaux.

Nous postulons, d'une part, qu'il convient de décrire l'électron de la manière envisagée par M. de Broglie, c'est-à-dire essentiellement, comme un point matériel enfoui au sein d'une onde de phase

$$f(\mathbf{r}, t) = a(\mathbf{r})\, e^{i\mathrm{S}(\mathbf{r}, t)} \tag{1}$$

dans l'espace physique, et se déplaçant à la vitesse

$$\mathbf{v} = -\nabla \mathrm{S} \tag{2}$$

sous l'influence du potentiel quantique

$$\mathrm{Q} = -\frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a}{a}, \tag{3}$$

en unités atomiques [4].

Nous postulons, d'autre part, une équation fondamentale de la forme [pour l'atome d'hélium [5]]

$$\frac{1}{2}(-\nabla \mathrm{S})^2 - \frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a}{a} - \frac{2}{r} + \left\langle \frac{1}{2}(-\nabla \mathrm{S})^2 \right\rangle - \left\langle \frac{1}{2}\frac{\nabla^2 a}{a} \right\rangle - \left\langle \frac{2}{r} \right\rangle + g = \mathrm{E}. \tag{4}$$

Dans cette équation, où E est l'énergie électronique totale, les trois premiers termes représentent, respectivement, l'énergie cinétique, l'énergie potentielle quantique et l'énergie potentielle classique associées à l'un des électrons (que nous appellerons, par commodité, l'électron *localisé*); les trois termes suivants représentent les valeurs moyennes [6] de ces énergies pour l'autre électron [que nous appellerons, par contraste, l'électron *fluctuant* [7]]; le dernier terme enfin, soit g, représente l'interaction des deux électrons et consiste en un terme d'interaction classique u, plus un terme d'interaction quantique w.

Nous avons étudié des solutions de la forme

$$f_{nlm}(r, \theta, \varphi, t) = q_{nl}(r)\, \mathrm{P}_l^{|m|}(\cos\theta)\, e^{i(\omega t - m\varphi)}, \tag{5}$$

où $P_l^{|m|}(\cos\theta)$ est la fonction associée de Legendre normalisée, aux indices l et m. Nous avons obtenu, dans ce cas,

$$(6)\qquad \begin{cases} u = u_{nl,nl}(r), \\ w = \sum_{n',l'}' \dfrac{c_{n'l'}\,q_{n'l'}(r)}{c_{nl}\,q_{nl}(r)}\left[u_{nl,n'l'}(r) - \varepsilon_{nl,n'l'}\right], \end{cases}$$

où nous avons posé

$$(7)\qquad c_{nl}c_{n'l'} = \int_0^\infty q_{nl}(r)\,q_{n'l'}(r)\,r^2\,dr, \qquad c_{nl}c_{n'l} = \delta_{nn'},$$

$$(8)\qquad c_{nl}c_{n'l'}u_{nl,n'l'}(r) = \sum_{k=|l-l'|}^{k=l+l'\,(2)} d_{lkl'} \int_0^\infty q_{nl}(r')\,q_{n'l'}(r')\,\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}\,r'^2\,dr'.$$

La sommation, dans l'expression (8), correspond à la décomposition multipolaire de l'interaction ($r_<$ et $r_>$ étant, respectivement, le plus petit et le plus grand de r et r'), et les coefficients $d_{lkl'}$ correspondent au couplage des moments angulaires d'orbite. Ces coefficients sont donnés par la formule

$$(9)\qquad \begin{cases} d_{lkl'} = (-)^{l+l'}\dfrac{[(2l+1)(2l'+1)]^{\frac{1}{2}}}{2k+1}\,\dfrac{[p!]^2}{(2p+1)!}\,\dfrac{(l'+k-l)!\,(l+l'-k)!\,(l+k-l')!}{[(p-l)!\,(p-k)!\,(p-l')!]^2}, \\ p = \dfrac{l+k+l'}{2} \quad \text{entier.} \end{cases}$$

Afin d'établir clairement la validité de notre équation fondamentale (4), nous montrons maintenant comment effectuer le passage de la *Mécanique de phase* à la *Mécanique quantique*.

Écrivons

$$(10)\qquad \psi = \sum_{n=1}^{n=\infty}\sum_{l=0}^{l=n-1}\sum_{m=-l}^{m=+l} \tilde{f}_{nl}{}^{m}(\mathbf{r}_1, t)\,f_{nlm}(\mathbf{r}_2, t),$$

où nous avons posé

$$(11)\qquad \tilde{f}_{nlm}(r, \theta, \varphi, t) = q_{nl}(r)\,P_l^{|m|}(\cos\theta)\,e^{i[\omega t - m(\varphi+\pi)]}$$

On vérifiera formellement que la fonction ψ ainsi construite satisfait les équations

$$(12)\qquad L^2\psi = 0, \qquad L_z\psi = 0,$$

dans lesquelles L^2 et L_z sont les opérateurs habituels de moment angulaire. On vérifiera également, en utilisant la méthode variationnelle classique que ψ satisfait l'équation de Schrödinger

$$(13)\qquad H\psi = E\psi,$$

où H est l'hamiltonien électronique habituel, soit

$$(14)\qquad H = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}.$$

On trouve, en effet, pour toute variation infinitésimale $\delta q_{nl}(r)$ des fonctions $q_{nl}(r)$,

$$(15) \qquad \delta \langle \psi | \mathrm{H} | \psi \rangle \propto r^2 q_{nl}(r) \left[\mathrm{F}_{nl}(r) - \mathrm{E} \right] = 0,$$

la fonction $\mathrm{F}_{nl}(r)$ étant précisément le premier membre de notre équation fondamentale ([8]).

On notera que, d'après l'équation (4), les configurations électroniques $f_{nlm}(\mathbf{r}_1, t) f_{nlm}(\mathbf{r}_2, t)$ ont toutes la *même énergie* E. Ce fait nous semble justifier, physiquement, notre manière de construire la fonction d'onde électronique ψ.

En effet, si les configurations électroniques $\tilde{f}_{nlm}(\mathbf{r}_1, t) f_{nlm}(\mathbf{r}_2, t)$ ont toutes la même énergie, il paraît naturel de penser qu'elles sont toutes également probables ([9]).

Nous désirons attirer l'attention sur la similitude de forme entre l'onde de phase

$$(16) \qquad f(x, t) = a(x)\, e^{i(\omega t - kx)}.$$

associée à un électron libre, et l'onde de phase (5), écrite sous la forme

$$(17) \qquad f(\mathbf{r}, t) = a(\mathbf{r})\, e^{i(\omega t - m\varphi)}.$$

On voit que kx joue, dans l'expression (16), le même rôle que $m\varphi$, dans l'expression (17). La formule du guidage (2) donne, pour la vitesse de déplacement des électrons

$$(18) \qquad v_x = k$$

dans le premier cas et

$$(19) \qquad v_\varphi = \frac{m}{r \sin \theta}$$

dans le second. Ainsi, d'après la formule du guidage, l'électron associé à l'onde de phase (16) se déplace en ligne droite à la vitesse v_x et celui associé à l'onde de phase (17) se déplace sur un cercle de rayon $r \sin \theta$ à la vitesse v_φ. Ce qui nous frappe, c'est que, tandis que dans le premier cas, l'onde de phase se propage dans la *même* direction que l'électron, dans le second elle tourne autour du *même* axe que lui (tout en restant en phase avec elle-même). Ces faits nous paraissent faire ressortir à quel point l'onde de phase est liée à l'électron. Nous retrouvons, en outre, l'image bien connue de l'onde stationnaire de de Broglie ([10]).

Nous nous sommes demandé quel sens physique il conviendrait d'attacher à l'occurrence d'un électron fluctuant dans notre description. Il nous semble qu'il puisse exister une analogie entre notre interprétation et l'hypothèse des fluctuations aléatoires de Bohm-Vigier.

On constatera, finalement, que notre description est compatible avec le point de vue bien connu de M. Einstein selon lequel la fonction ψ ne fournirait pas une description complète de l'atome. Notre description est, en effet, plus détaillée que celle fournie par ψ.

Nous présenterons, prochainement, une étude numérique détaillée de l'équation (4). Nous sommes d'ores et déjà en mesure d'annoncer que l'expression (6), donnant le terme d'interaction quantique w, converge rapidement. Ceci signifie que, en ce qui concerne l'atome d'hélium tout au moins, la Mécanique de phase est une méthode puissante et d'application immédiate.

(*) Séance du 19 août 1963.

(1) Les travaux rapportés dans cette Note ont bénéficié du support de l'U. S. Atomic Energy Commission.

(2) Bien qu'assez proche de la Mécanique ondulatoire déterministe de M. de Broglie, notre Mécanique nous paraît suffisamment différente pour mériter un nom distinct.

(3) Il ne nous est pas possible de donner ici une bibliographie complète de ces travaux. Nous citerons seulement trois Mémoires qui nous paraissent particulièrement instructifs : *a.* le Mémoire de A. Einstein publié à la fin du Volume *Albert Einstein, Philosopher-Scientist* (Tudor, New York, 1951); *b.* le Mémoire de L. de Broglie : *La Physique quantique restera-t-elle indéterministe* ? (Gauthier-Villars, Paris, 1953); *c.* le Mémoire de E. Schrödinger : *Are there quantum jumps* ? (*Brit. J. Phil. Soc.*, 3, 1952, p. 11).

(4) Nous avons utilisé les unités atomiques tout au long de cette Note.

(5) C'est-à-dire de la forme de l'équation approximative que nous avons récemment proposée (*Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1589).

(6) Nous avons posé

$$\langle x(\mathbf{r}) \rangle \int a^2(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \int a^2(\mathbf{r})\, x(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}.$$

(7) Notre traitement, bien entendu, n'introduit aucune asymétrie entre les électrons. Pour chaque électron, en effet, c'est l'autre électron qui fluctue.

(8) Nous laissons au lecteur le soin de vérifier ce résultat, la preuve n'étant, en effet, pas difficile.

(9) Nous avons trouvé, toutefois, que les amplitudes $a_{nlm}(\mathbf{r})$ décroissent rapidement lorsque les nombres quantiques n, l, m deviennent grands. Le terme d'interaction classique u, en outre, n'est dominant que pour $n = 1$, $l = 0$. Pour n, l grands, le terme d'interaction quantique w devient de plus en plus important.

(10) A la lumière de ces considérations, on pourrait peut-être s'expliquer, en outre, la condition $\varphi \to \varphi + \pi$ qui apparaît dans notre équation (11). Un déplacement de phase de π, en effet, permettrait à une deuxième onde, autrement semblable à la première, de s'accommoder autour du même axe.

(*Courant Institute of Mathematical Sciences, New York University, New York, U. S. A.*)

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Technique du vide. Sas automatique.* Note (*) de MM. **Antoine Colombani** et **Gaston Ranc**, présentée par M. Gustave Ribaud.

Dans la technique du vide, on est amené à introduire des objets d'un domaine où règne la pression atmosphérique H, dans une enceinte contenant un gaz à une pression p notablement inférieure à H. L'introduction de ces objets doit perturber le moins possible la pression de l'enceinte : on utilise à cet effet des sas.

A. Sas classique. — Le principe du sas classique représenté sur la figure 1 est le suivant : la vanne 1 est ouverte, la vanne 2 fermée. A l'intérieur de la chambre 3 règle la pression atmosphérique. On y introduit l'objet.

La vanne 1 est fermée. Le robinet 4 est ouvert, la pompe 5 réalise dans l'enceinte 5 une pression p'' qui est au plus égale à p. La vanne 2 est ouverte et l'objet est introduit dans l'enceinte 6 où règne la pression p.

L'emploi de sas classiques pour la fabrication en série dans le domaine industriel ne peut pas être envisagé en raison des nombreux inconvénients qu'ils présentent et notamment :

— la durée de la manœuvre;

— la complexité de la manœuvre;

— la complexité de l'installation.

Le présent rapport a pour objet la description d'un sas nouveau ne présentant pas les inconvénients du sas classique.

B. Sas automatique. — *a. Description* (*fig.* 2). — La pièce essentielle du sas est composée par le tube 9 monté étanche normalement à la paroi de l'enceinte séparant le domaine 29 où règne la pression atmosphérique H, du domaine 30 où règne la pression p notablement inférieure à H. A l'intérieur de ce tube et coaxial par rapport à lui, se trouvent disposés en alternance des joints toriques d'étanchéité et des cylindres métalliques (17, 18, ..., 21).

Les cylindres 17, 19 et 21 sont pleins, les cylindres 18 et 20 sont ajourés. Les cylindres et les joints ont respectivement les mêmes dimensions extérieures. Un cylindre 24 également coaxial avec le tube extérieur 9 porte une cavité 25 dans laquelle est placé l'objet à introduire dans l'enceinte à la pression p. Le volume délimité entre les joints 11 et 12 est en communication avec le tube 26 relié à une pompe à palettes à deux étages. Le volume délimité entre les joints 13 et 14 est en communication avec le volume 27 et avec une pompe à diffusion d'huile 32. Une jauge Penning 33 permet de mesurer la pression de l'enceinte 27.

L'objet placé dans la cavité 25 se trouve entraîné en même temps que le tube 24 lorsque ce dernier est poussé en direction de l'enceinte 30 où règne la pression p.

b. Fonctionnement. — La cavité 25 franchit le premier volume délimité par les joints 10 et 11 et entre en communication avec le second volume

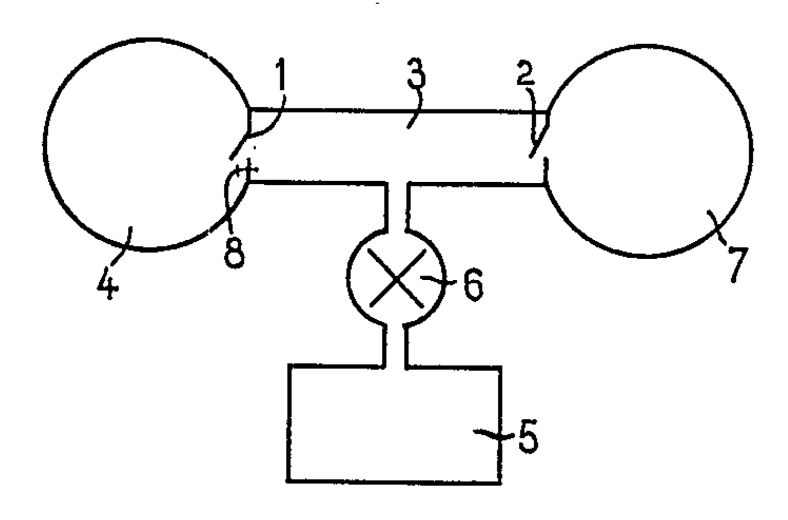


Fig. 1.

délimité par les joints 11 et 12. Le pompage primaire débute à ce stade. Le volume à la pression H du gaz pompé est au plus de quelques millilitres. Le pompage primaire se poursuit au franchissement du volume suivant délimité par les joints 12 et 13.

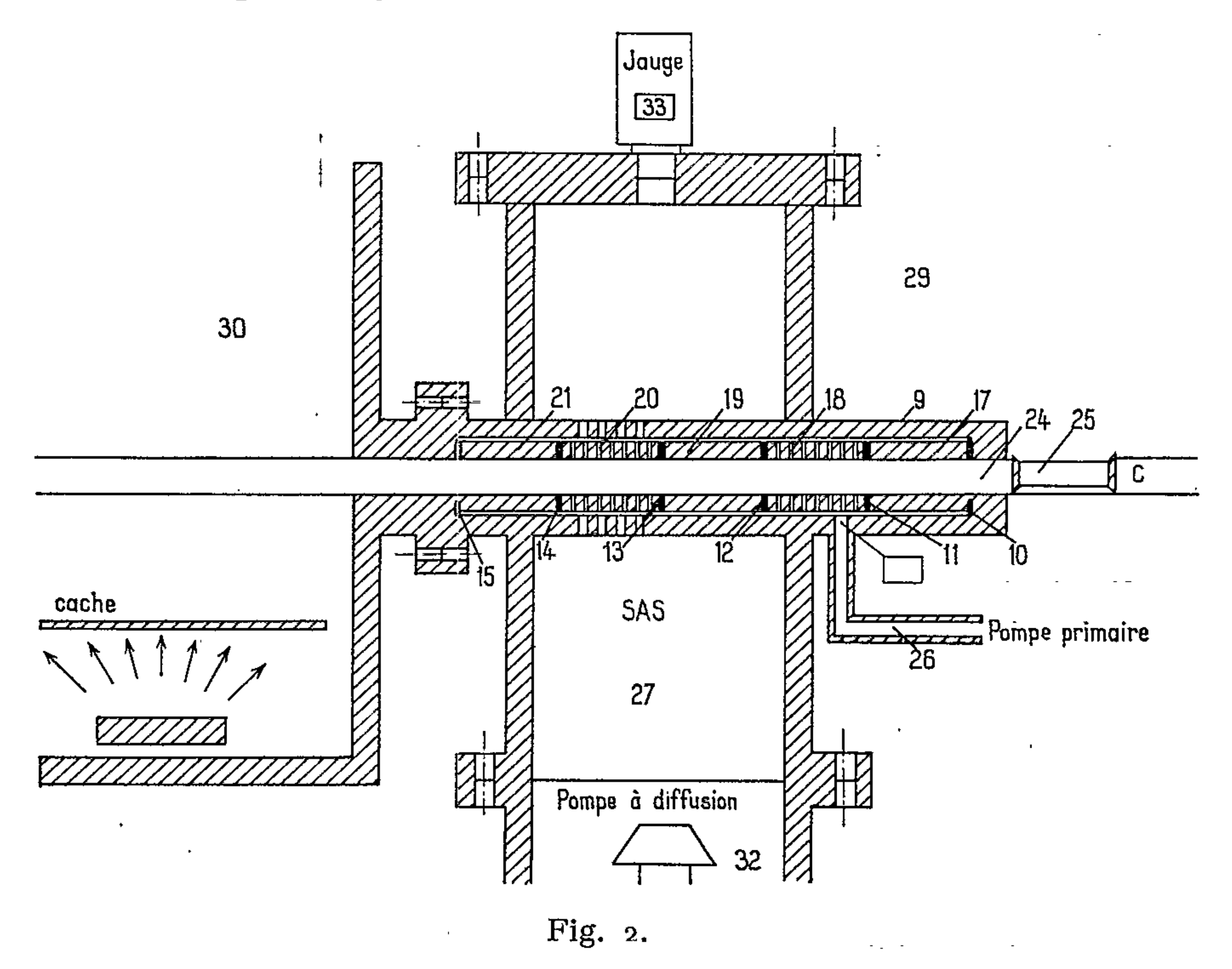


Fig. 2.

La vitesse de translation du tube 9 est telle que la pression au niveau de la cavité est de l'ordre de 10^{-1} mm de mercure lorsque le pompage primaire cessé, c'est-à-dire au moment où la cavité a entièrement franchi le joint 12.

Au stade suivant, la cavité est mise en communication avec le volume délimité par les joints 13 et 14. Le volume v à la pression de l'ordre de 10^{-1} mm de mercure subit une expansion dans le volume V de la chambre 27 amenant la pression totale de cette enceinte à une valeur de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure. Le pompage est alors assuré par la pompe à diffusion 32. La cavité peut alors pénétrer dans l'enceinte 30 où règne la pression p. La surpression au moment où la cavité 25 franchit le joint 15 est très faible puisque le volume est à une pression voisine de 10^{-5} mm de mercure et qu'il subit une expansion dans le volume 30 à la pression p.

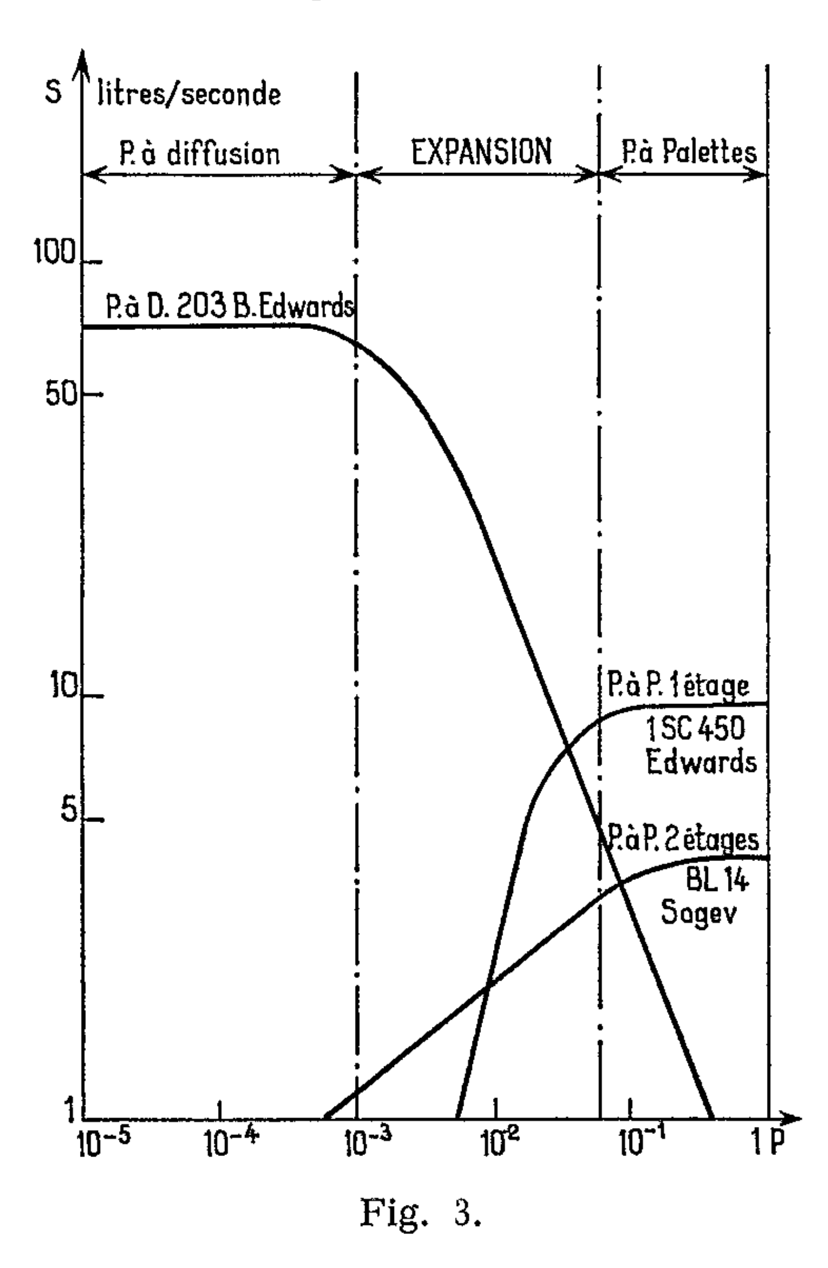


Fig. 3.

L'objet à introduire dans l'enceinte 30 peut être libéré de la cavité 25 dans laquelle il se trouve par rotation du tube 24. Le retrait d'un objet a lieu en faisant subir au tube 24 un mouvement de translation inverse du précédent.

Le sas est alors prêt pour une nouvelle opération.

Remarque. — Les courbes de pompage présentées dans la figure 3 montrent l'intérêt d'associer une expansion au pompage successif par pompe à palettes et par pompe à diffusion, afin de couvrir le domaine 10^{-3} à 10^{-1} mm de mercure où ces pompes manquent d'efficacité.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(*Laboratoire de Physique des Couches Minces, Faculté des Sciences de Rouen.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la variation du nombre de décharges produites dans une cellule d'ionisation en fonction de l'impédance de la source qui l'alimente.* Note (*) de MM. **Bui Ai** et **Robert Lacoste**, transmise par M. Léopold Escande.

Grâce à l'utilisation d'un dispositif analogique antérieurement décrit, les auteurs donnent une interprétation des différents régimes de décharges observés lors du fonctionnement d'une cellule d'ionisation, lorsqu'on modifie l'impédance apparente de la source haute tension qui provoque l'apparition du phénomène.

L'étude de l'endurance à l'ionisation des isolants solides s'effectue, en laboratoire, au moyen de cellules de types très divers, mais comprenant, pour l'essentiel, deux électrodes entre lesquelles on introduit un échantillon, en général, sous forme de feuille. Lorsqu'on applique une différence de potentiel alternative, d'amplitude suffisante, aux bornes d'un tel dispositif, des décharges apparaissent dans les lames de diélectrique gazeux qui séparent l'isolant étudié des électrodes; ces décharges provoquent la mise en court-circuit momentanée d'une partie de la capacité de la cellule, ce qui se traduit dans le circuit par des impulsions de courant qu'on observe le plus souvent aux bornes d'une résistance de mesure R (*fig.* 1).

Des études expérimentales effectuées en Suède par MM. A. Kelen et W. Dick, dans le cadre de travaux non encore publiés, ont montré que le régime de décharge dépendait, pour une large part, de l'impédance interne Z de la source de tension alimentant le montage : le comptage électronique des impulsions recueillies aux bornes de R montre en effet que, lorsque Z croît, leur nombre augmente tout d'abord rapidement, puis passe par un maximum, pour diminuer ensuite de façon continue.

L'importance de ce phénomène est considérable, car la dégradation que subit un matériau isolant du fait de l'ionisation de gaz occlus ou de l'atmosphère qui les baigne dépend directement du nombre de décharges. Dans le but de mettre en évidence le mécanisme des différents régimes observés, nous avons utilisé le dispositif analogique dont le principe et quelques applications avaient été décrits par l'un de nous dans deux précédentes Notes [(1), (2)]. Le circuit très simple que nous avons choisi et qui est schématisé sur la figure 2, représente une cellule d'essai de faible capacité totale et ne comportant qu'une lame de diélectrique gazeux, l'échantillon adhérant alors à l'une des électrodes. Pour conserver les notations usuelles, nous désignons par b la capacité qui correspond à l'isolant étudié et par c la capacité représentant la lame d'air; on rappelle également que la simulation de la décharge est obtenue au moyen de deux thyratrons montés tête-bêche aux bornes de c; enfin, la résistance variable R' joue le rôle d'impédance interne de la source haute tension dont l'impédance réelle est, par ailleurs, négligeable.

Le principal avantage de ce modèle est de donner accès à la différence de potentiel apparaissant aux bornes de c. Les figures 3 a, b et c qui reproduisent les enregistrements oscillographiques correspondant à trois valeurs de R' : 0, 5 000 Ω et 10 000 Ω, montrent nettement la variation du nombre

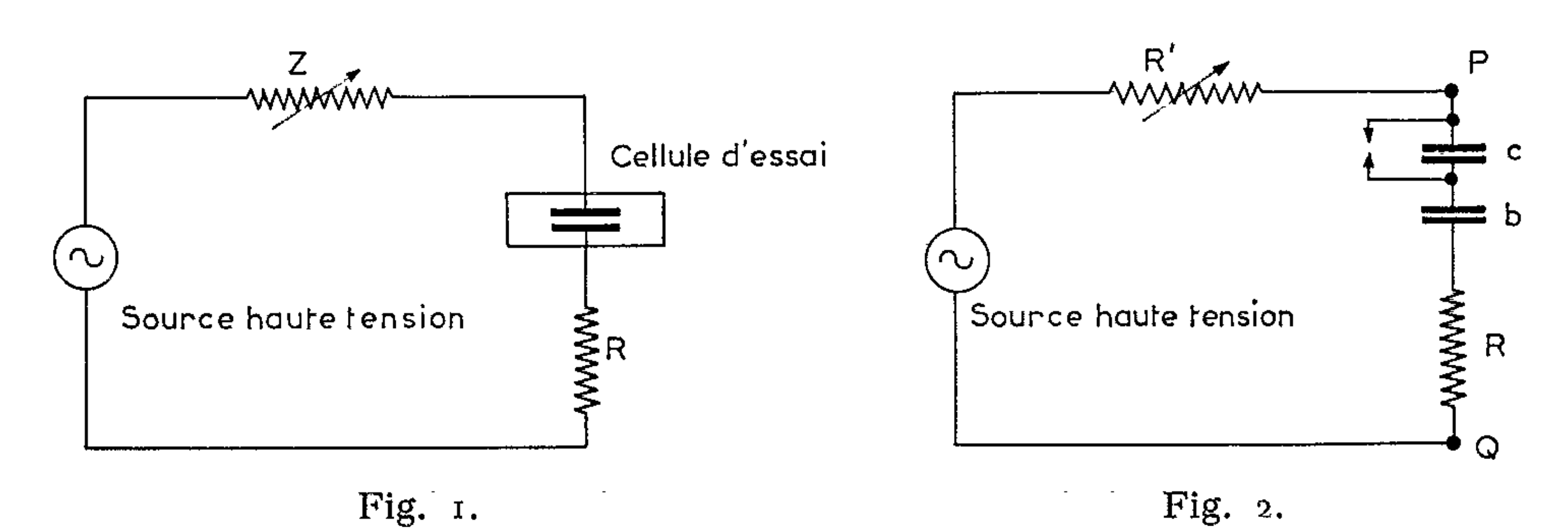
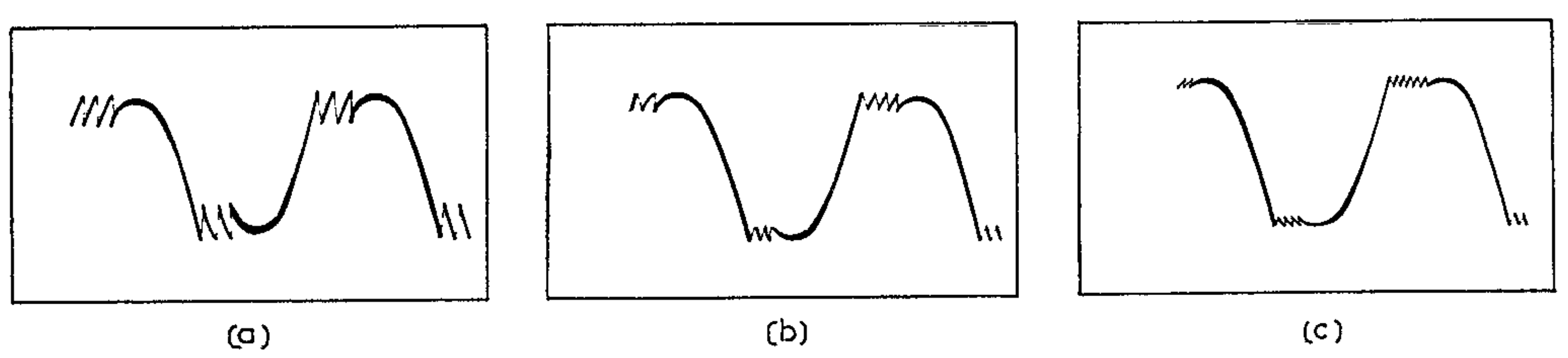


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Circuit général d'une cellule d'ionisation.

Fig. 2. — Circuit équivalent dans le cas d'une cellule de faible capacité.

d'impulsions ; cependant on ne peut déceler entre ces clichés une différence très importante qui n'apparaissait qu'à l'observation visuelle de l'écran et que nous allons décrire : dans le premier cas (*fig.* 3 *a*), la différence de potentiel aux bornes de la capacité c varie, après chaque amorçage, suivant une



(a) (b) (c)

Fig. 3. — Tension aux bornes de c pour quelques valeurs de R' et b = 5 000 pF, c = 1000 pF, R = 1,5 kΩ.
3 a : R' = 0 ; 3 b : R' = 5 kΩ ; 3 c : R' = 10 kΩ.

portion de sinusoïde qui reproduit, avec un certain décalage d'amplitude, la sinusoïde de tension appliquée à la cellule. Dans le dernier cas, au contraire (*fig.* 3 *c*), la recharge de c comprend deux phases : d'abord une montée à front raide et ce n'est qu'en suite qu'apparaît, comme précédemment, une portion de sinusoïde. Nous allons voir que l'interprétation théorique de ces observations conduit à expliquer le sens des variations du nombre de décharges en fonction de la résistance R'.

Pour cela, écrivons l'expression de la différence de potentiel aux bornes de cette résistance :

$$V_{R'} = V_1 \sin \omega t + \frac{\Delta V . R'}{R + R'} e^{-\frac{t - t_i}{\tau}} \qquad (1)$$

Le premier terme correspond à la composante sinusoïdale due à la chute de tension dans R' du courant débité par la source d'alimentation ; le second,

à l'impulsion exponentielle de constante de temps τ consécutive à l'amorçage dans c; t_i désigne l'instant de cet amorçage et ΔV la différence entre le potentiel disruptif U_i et la tension minimale d'arc U_e aux bornes de c. La valeur de τ étant très faible — de l'ordre de 1 μs pour les cellules réelles et 5 μs pour le montage analogique —, on peut assimiler ce dernier terme à une impulsion rectangulaire d'amplitude $\Delta V.R'/(R+R')$ et de très petite largeur ε. L'expression précédente devient alors

$$V_{R'} = V_1 \sin \omega t + \frac{\Delta V.R'}{R+R'} \delta(t_i) \tag{2}$$

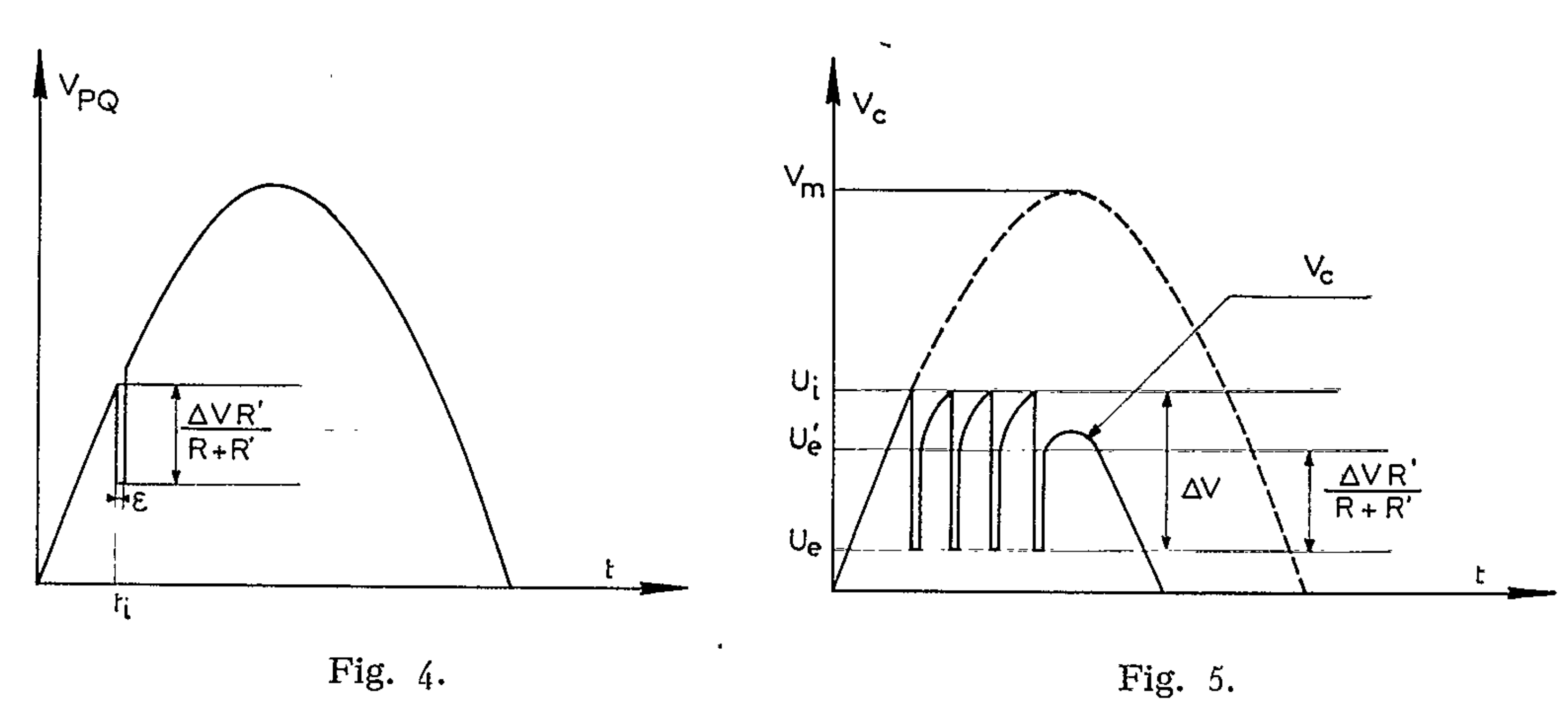


Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Variations en fonction du temps de la tension V_{PQ}.

Fig. 5. — Variations en fonction du temps de la différence de potentiel apparaissant aux bornes de c.

Comme la tension V de la source reste constante, la différence de potentiel entre les points P et Q du circuit (*fig.* 2) peut se mettre sous la forme

$$V_{PQ} = V_2 \sin(\omega t + \varphi) - \frac{\Delta V.R'}{R+R'} \delta(t_i). \tag{3}$$

L'allure des variations de V_{PQ} est donnée sur la figure 4.

Après chaque amorçage, le condensateur c se recharge, non plus à partir d'une tension rigoureusement sinusoïdale comme lorsque $R' = 0$, mais à partir de la tension V_{PQ}. La figure 5 montre alors que tout se passe comme si l'on avait artificiellement relevé de $\Delta V.R'/(R+R')$ le niveau du potentiel d'extinction U_e de la cellule.

A partir de ce nouveau niveau, U'_e, la tension aux bornes de c croît sinusoïdalement jusqu'à la valeur U_i.

La différence $U_i - U'_e$ s'écrit

$$\Delta V' = \Delta V\left(1 - \frac{R'}{R+R'}\right) = \Delta V \frac{R}{R+R'} \tag{4}$$

et, compte tenu de ce que ε est négligeable, le nombre de décharges par période se calcule alors aisément, à partir de l'amplitude maximale V_m

qui serait appliquée à la capacité c, en l'absence d'ionisation

$$(5) \qquad n = 4\,\frac{V_m - U'_e}{\Delta V'} = 4\left[\frac{V_m - U_i}{\Delta V}\,\frac{R + R'}{R} + 1\right].$$

Comme, d'autre part, la tension V_m diminue quand R' augmente, suivant la relation

$$(6) \qquad V_m = \frac{V}{\sqrt{(R + R')^2 c^2 \omega^2 + \left(\frac{c + b}{b}\right)^2}},$$

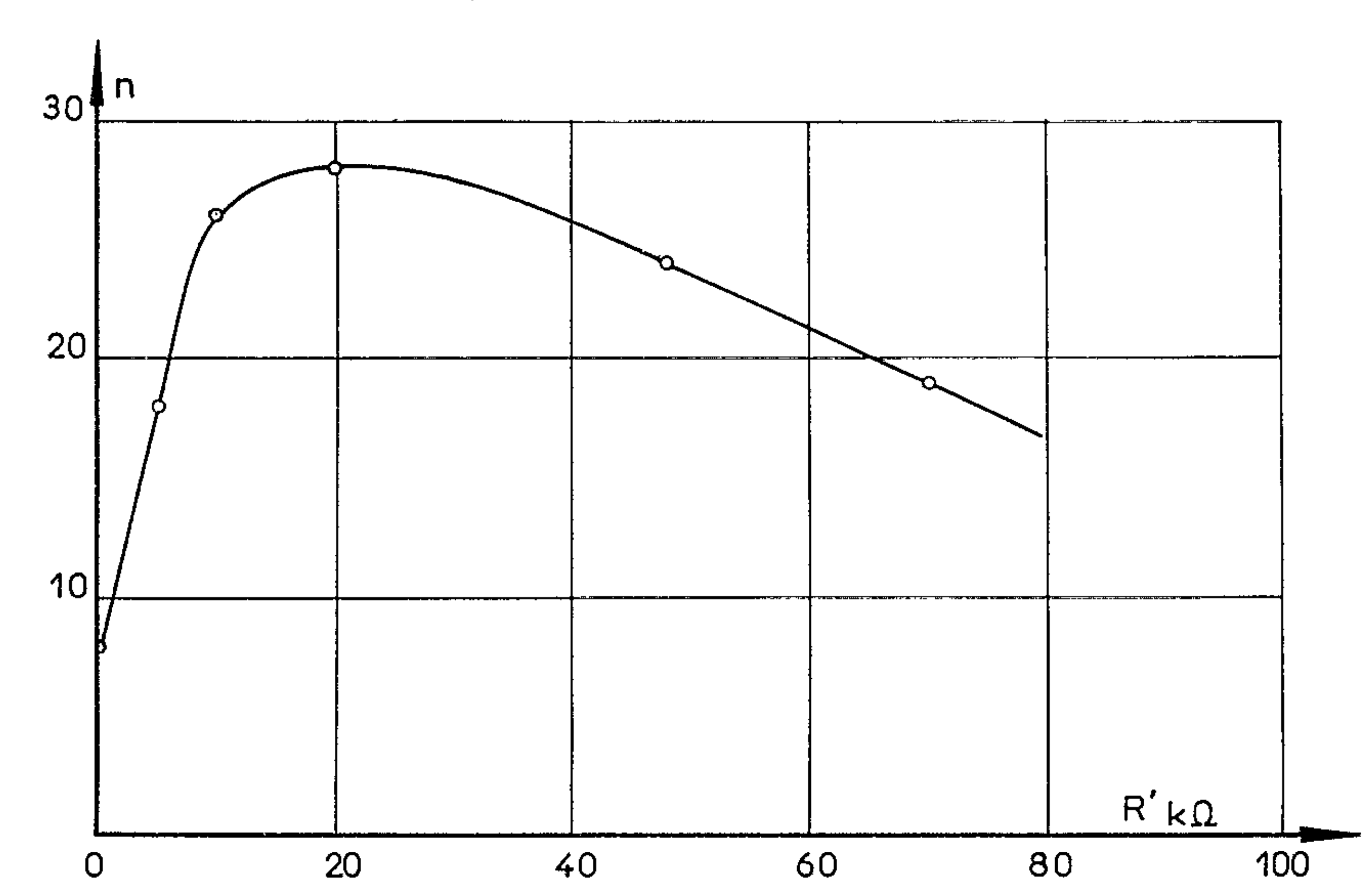


Fig. 6. — Variations du nombre de décharges en fonction de R'. Les valeurs des paramètres sont celles qui correspondent aux enregistrements de la figure 3.

on obtient finalement

$$(7) \qquad n = 4\left[\frac{\dfrac{V}{\sqrt{(R + R')^2 c^2 \omega^2 + \left(\frac{c + b}{b}\right)^2}} - U_i}{\Delta V}\,\frac{R + R'}{R} + 1\right].$$

Notons que, dans la plupart des dispositifs pratiques, l'expression ci-dessus peut se simplifier, mais, dans toute sa généralité, elle montre que n passe par un maximum lorsque R' croît. En effet, n est positif pour $R' = 0$, devient théoriquement négatif à partir d'une certaine valeur R' et sa dérivée s'annule pour une valeur intermédiaire. La figure 6, qui traduit des résultats expérimentaux obtenus sur la cellule analogique, donne une courbe complète $n(R')$ qui confirme bien l'interprétation ci-dessus.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) Bui Ai, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 67.

(2) Bui Ai, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1254.

(Laboratoire du Génie Électrique de l'Université de Toulouse, 2, rue Camichel, Toulouse.)

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *De la viscosité des liquides à différentes températures en fonction de la pression interne.* Note de M. **Sylvain Brunet** présentée par M. Gaston Dupouy.

Des mesures de variation thermique de viscosité nous ont montré que la formule proposée par MM. Suryanarayana et Govindaswamy et vérifiée par ces auteurs sur un grand nombre de liquides, ne s'applique pas au cas des substances particulièrement visqueuses telles que les diphényls polychlorés.

Dans une Communication récente, MM. Suryanarayana et Govindaswamy [1], ont indiqué une loi donnant la variation de la viscosité d'un liquide en fonction de la pression interne. En d'autres termes pour une variation de la pression interne du milieu par variation de sa température, nous devrions avoir une variation quantitative de la viscosité conformément à l'équation

$$\eta = A\,e^{B\pi}, \tag{1}$$

où A et B sont des constantes et π la pression interne du liquide à une température à laquelle la viscosité est η.

La pression interne π serait donnée par la relation

$$\pi = K\,\frac{Q^{\frac{13}{3}}}{M^{\frac{1}{3}}}, \tag{2}$$

où Q est la masse spécifique à la température considérée, M la masse moléculaire et K une constante.

Notre étude a porté sur les corps excessivement visqueux que sont les diphényls chlorés suivants : $C_{12}H_6Cl_4$, $C_{12}H_5Cl_5$ et $C_{12}H_4Cl_6$ de masses moléculaires respectives : 292, 326,5 et 361. Nous avons utilisé pour nos mesures un viscosimètre à cylindres concentriques (type Couette amélioré) ainsi qu'un viscosimètre à chute de bille (type Höppler).

Les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les trois produits étudiés (tableaux I, II et III) montrent que la relation (1) n'est pas vérifiée : $\log \eta/\pi$ est une fonction de la température nettement décroissante. Il est vrai que pour établir leur relation, MM. Suryanarayana et Govindaswamy avaient utilisé des produits très peu visqueux comparativement à ceux que nous avons choisis. Un travail ultérieur consisterait à prendre des liquides ayant des viscosités croissantes, à rechercher, éventuellement, à partir de quel degré de viscosité la relation (1) n'est plus vérifiée et à essayer d'en déterminer les causes, soit par une nouvelle détermination de π tenant compte des forces intermoléculaires plus puissantes, soit en faisant intervenir une nouvelle variable qui avait un rôle secondaire dans les milieux peu visqueux qui ont servi à la détermination de (1).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.

TABLEAU I : $C_{12}H_6Cl_4$.

Température (°C).	Viscosité (Cp).	Pression interne.	$\frac{\mathrm{Log}\,\eta}{\pi}$.
18	1 530	0,774	4,10
20	1 030	0,770	3,90
24	542	0,760	3,59
29	265	0,745	3,24
34	147	0,738	2,92
39	82	0,727	2,62
44	58	0,716	2,45
49	40	0,705	2,36
55	29,4	0,693	2,10
60	22,2	0,682	1,96
65	17,9	0,674	1,85
70	14,0	0,663	1,71
75	11,6	0,653	1,62
80	9,9	0,645	1,53
85	8,5	0,635	1,47
90	7,2	0,625	1,37

TABLEAU II : $C_{12}H_5Cl_5$.

29,5	3 020	0,937	3,71
33,3	1 114	9,921	3,32
38,5	539	0,914	2,98
45,5	211	0,898	2,58
59	59,9	0,863	2,05
65	37,9	0,852	1,85
69	29,9	0,841	1,75
75	21,9	0,836	1,60
79	17,9	0,835	1,50
85,5	13,9	0,803	1,42
93	7,3	0,786	1,10

TABLEAU III : $C_{12}H_4Cl_6$.

45,5	827,1	1,059	2,74
51	557,4	1,041	2,63
53	419,5	1,030	2,54
56	263,7	1,027	2,35
59	207,7	1,019	2,27
61	159,8	1,013	2,17
64,5	111,8	1,005	2,07
79	38,6	0,967	1,63
83	30,6	0,956	1,55
87	23,9	0,945	1,44

Par ailleurs, il est à remarquer que MM. Suryanarayana et Govindaswamy ont constaté que l'eau qui n'obéit pas à l'équation d'Andrade n'obéit pas non plus à l'équation (1). En réalité, comme l'a montré Ward (²), on peut

appliquer à l'eau l'équation d'Andrade dans deux domaines de température définis.

Nous avons constaté que la viscosité des diphényls chlorés, qui n'obéit pas à l'équation (1), peut fort bien être également représentée par la formule d'Andrade dans des domaines de température définis ([3]).

([1]) C. V. SURYANARAYANA et GOVINDASWAMY, *Acta Chim. Hungar*, 29, n° 3, 1961, p. 309-320.

([2]) WARD, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 1937, p. 88.

([3]) S. BRUNET, *Diplôme d'Études supérieures*, Montpellier, juin 1960.

(Laboratoire de Magnéto- et d'Électro-Optique, Faculté des Sciences, Montpellier.)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Spectres d'absorption de trois formes allotropiques de la glace dans l'infrarouge lointain.* Note (*) de MM. **Paul-Antoine Giguère** et **Jean-Pierre Arraudeau**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a mesuré l'absorption dans l'infrarouge lointain (jusqu'à 50 cm^{-1}) de la glace ordinaire et lourde sous les trois formes allotropiques : vitreuse, cubique et hexagonale. La ressemblance marquée des trois spectres est une conséquence de l'arrangement désordonné des protons. On a relevé jusqu'à trois maximums distincts dans la forte bande de libration vers 800-900 cm^{-1}, et au moins six bandes de translation vers 200 cm^{-1}.

Le spectre infrarouge de la glace a été l'objet de plusieurs études, dont la plupart cependant ne couvraient que le proche ou le moyen infrarouge [*cf.* Ockman (1) pour une revue de la question]. Au-delà de 500 cm^{-1} on ne connaît guère que la tentative d'exploration de Cartwright (2) et le travail tout récent de Zimmermann et Pimentel (3). Par ailleurs, en comparant les méthodes de préparation des échantillons ainsi que les résultats obtenus jusqu'ici, il est clair qu'on n'a pas toujours tenu compte du fait que la glace peut exister sous plusieurs formes allotropiques. Au moins trois de celles-ci sont stables à pression ordinaire, soit la glace amorphe ou vitreuse, et les formes cristallines, cubique et hexagonale (glace ordinaire). Grâce aux recherches de Beaumont et coll. (4) on sait maintenant préparer à l'état essentiellement pur l'une ou l'autre de ces variétés de glace. Il nous a semblé intéressant de mesurer leurs spectres infrarouges (jusqu'à 50 cm^{-1}) même si, *a priori*, on ne prévoit pas de différence notable, entre les trois.

Effectivement, les trois spectres (*fig.* 1) montrent la même allure générale, avec des bandes larges et diffuses caractéristiques de l'état vitreux. Comme nous l'avons déjà signalé à propos de la glace ordinaire (5), c'est là une conséquence de la distribution désordonnée des protons (6). La forte bande dite de libration vers 850 cm^{-1} a été résolue ici pour la première fois en deux composantes distinctes. Dans la glace vitreuse, il apparaît même une troisième composante vers 800 cm^{-1} attribuable sans doute à la libration autour de l'axe de symétrie de la molécule H_2O. Dans les phases cristallines ce mode doit être inactif en infrarouge; mais, dans la glace vitreuse, il engendre une variation de moment polaire à cause de l'orientation non symétrique des dipôles environnants. D'ailleurs, on peut vérifier cette interprétation en calculant la fréquence ν_y de cette vibration à l'aide des équations de Blue (7). En faisant $\nu_x = 900$ cm^{-1} et $\nu_z = 835$ cm^{-1}, on trouve $\nu_y = 802$ cm^{-1} en parfait accord avec l'expérience (tableau I). Pour la glace lourde D_2O, on trouve de la même façon $\nu_y = 604$ cm^{-1}. Les paramètres utilisés ici (tableau II) sont ceux de la diffraction des neutrons (8). A noter que les faibles déplacements

TABLEAU I.

Fréquences (en cm^{-1}*) des principales bandes infrarouges de la glace entre* 1000 *et* 50 cm^{-1}.

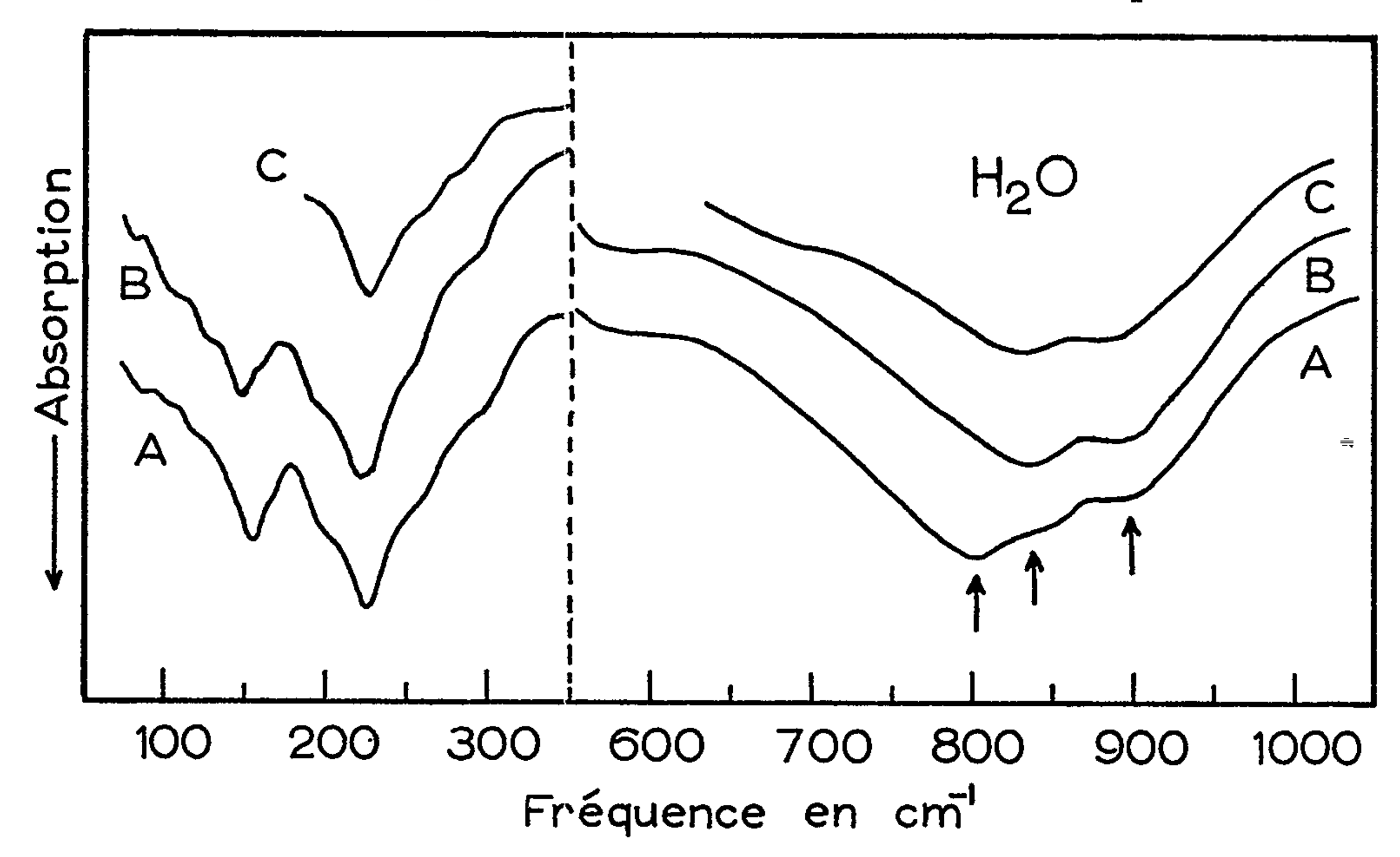
H_2O			D_2O		
Vitreuse.	Cubique.	Hexagonale.	Vitreuse.	Cubique.	Hexagonale.
900	890	885	675	673	670
840	835	825	635	625	615
800	–	–	600	–	–
–	–	680 ?	–	–	–
570	570	–	–	–	–
–	–	–	390	360	350
295	293	291	287	285	281
259	257	252	254	253	250
225	223	220	219	218	215
190	188	186	185	183	180
154	152	–	154	153	–
122	116	–	121	120	–
100 ?	100 ?	–	–	90 ?	–
70-80 ?	70-80 ?	–	–	–	–

TABLEAU II.

	ξ(*).	r_H.	r_O.	I_A.	I_B.	I_C.	k_H.	k_O.
		Å		× 10^{-40} g.cm².			× 10^5 dynes.cm⁻¹.	
H_2O.....	32°20′	0,97	0,065	1,01	2,25	3,26	0,76	38,7
D_2O.....	29°45′	0,95	0,117	1,83	4,49	6,32	0,85	14,8

(*) Notation d'après Blue (¹).

de fréquences entre les trois spectres sont un simple effet de température, à savoir : — 160°C pour la forme vitreuse A, — 100° pour la forme



cubique B, et environ — 60° pour la glace ordinaire C. En général, ils concordent avec les résultats antérieurs ([3]) à la précision des mesures près.

Enfin les bandes dites de translation vers 200 cm^{-1} sont à la fois plus fines et moins intenses (quelque quatre ou cinq fois) que les bandes de libration. Elles comprennent deux pics principaux accompagnés d'une série de faibles maximums, équidistants d'environ 35 cm^{-1} (33 cm^{-1} dans D_2O) et d'origine incertaine. On a vérifié qu'il ne s'agissait pas d'un phénomène d'interférence; d'autre part, la distribution d'intensité ne convient pas très bien pour des bandes de combinaison.

Ces spectres ont été enregistrés avec un appareil à réseaux Perkin-Elmer n° 201. La cellule d'absorption à vide de type conventionnel était munie de fenêtres d'iodure de césium, ou de quartz cristallin selon la région. Les films de glace étaient préparés par condensation très lente (de 3 à 8 h) de la vapeur sur un disque de même matériau refroidi à l'air liquide. La vapeur d'eau, provenant d'un échantillon maintenu à — 5°C, était amenée à travers un long capillaire afin de réduire le débit. L'épaisseur des échantillons, mesurée par interférence, variait de 4 à 10 μ.

(*) Séance du 19 août 1963.

([1]) N. Ockman, *Phil. Mag.*, Suppl., 7, 1958, p. 199.
([2]) C. H. Cartwright, *Nature*, 136, 1935, p. 181.
([3]) R. Zimmermann et G. C. Pimentel, *Colloque de spectroscopie*, Bologne, septembre 1959, Pergamon Press.
([4]) R. H. Beaumont, H. Chihara et J. A. Morrison, *J. Chem. Phys.*, 34, 1961, p. 1456.
([5]) P. A. Giguère *J. Phys. Chem.*, *Solids*, 11, 1959, p. 249.
([6]) L. Pauling, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2680.
([7]) R. W. Blue, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 280.
([8]) S. W. Peterson et H. A. Levy, *Acta Cryst.*, 10, 1957, p. 70.

(*Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Laval, Québec, Canada.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Couches minces d'argent évaporées sous vide à faible vitesse de dépôt présentant une texture métastable.* Note (*) de M. **Claude Boulesteix**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La mesure de la résistance des lames minces d'argent évaporées sous vide a été souvent utilisée pour l'étude des propriétés de ces lames (point de Curie, adsorption de gaz, etc.). L'objet de cette Note est la mesure de la résistance de telles lames d'épaisseur variable (50 à 120°) préparées à différentes vitesses d'évaporation, et l'étude de l'influence des gaz (azote, air) et du recuit. Toutes nos mesures ont été faites avec un vide constant, un support dont la nature et la température ont été strictement les mêmes, le métal évaporé est de l'argent spectroscopiquement pur. Les supports de verre ou de silice polis optiquement ont donné des résultats analogues. La distance entre le creuset et le support est maintenue fixe et égale à 10 cm.

Influence de la vitesse d'évaporation. — Une lame de 51 Å (lame 1) d'épaisseur évaporée à la vitesse de 200 Å/mn a une résistance faible $\rho_{\square} = 110\ \Omega$. Des lames d'épaisseur voisine (plus épaisses) mais évaporées à des vitesses plus faibles peuvent avoir des résistances 10^4 fois plus grandes. Ainsi une lame de 58 Å évaporée à une vitesse de 15 Å/mn a sous vide et après évaporation une résistance $\rho_{\square} = 4.10^6\ \Omega$ qui croît après la fin de l'évaporation.

Une lame de 106 Å (lame E) évaporée par couches successives (huit évaporations successives de 1 mn toutes les 6 mn) à une vitesse de 18 Å/mn a une résistance $\rho_{\square} = 7{,}8.10^4\ \Omega$ qui croît après la fin de l'évaporation.

L'ensemble de nos résultats est indiqué sur la figure 1. Les numéros ou les lettres indiquées pour chaque lame permettent de se reporter à cette figure.

Action de l'air et de l'azote sur les lames. — Comparons deux lames de même épaisseur : 76 Å préparées avec des vitesses d'évaporations différentes 16 et 150 Å/mn. Dans le premier cas (lame D) la résistance de la lame est $\rho_{\square} = 6\,550\ \Omega$ aussitôt après l'évaporation, puis elle décroît jusqu'à 1630 Ω. Puis on expose la lame à l'air ce qui provoque une chute brutale de la résistance $\rho_{\square} = 90\ \Omega$ après 3 mn et 73 Ω après 30 mn d'exposition (*fig.* 2). Ce phénomène est général : l'action de l'air provoque toujours une chute de la résistance des lames évaporées à faible vitesse.

On a toutefois observé une exception : celle d'une lame de 58 Å d'épaisseur préparée avec la vitesse d'évaporation de 15 Å/mn. (La lame la plus mince que nous ayons préparée par cette méthode.) L'action de l'air a provoqué une forte augmentation de la résistance (supérieure à $10^{10}\ \Omega$). Ensuite on a remis la lame sous vide secondaire ce qui ramène la résistance à une valeur plus faible mais néanmoins supérieure à la valeur initiale ($2.10^9\ \Omega$).

La lame de 76 Å d'épaisseur évaporée à une vitesse de 150 Å (lame 2) par minute a aussitôt après l'évaporation une résistance de 90 Ω qui semble

stabilisée à 70 Ω. L'analogie entre ces deux valeurs de la résistance suppose une analogie de texture des lames. Jusqu'à la pression atmosphérique l'azote n'a aucune influence notable sur la résistance des lames.

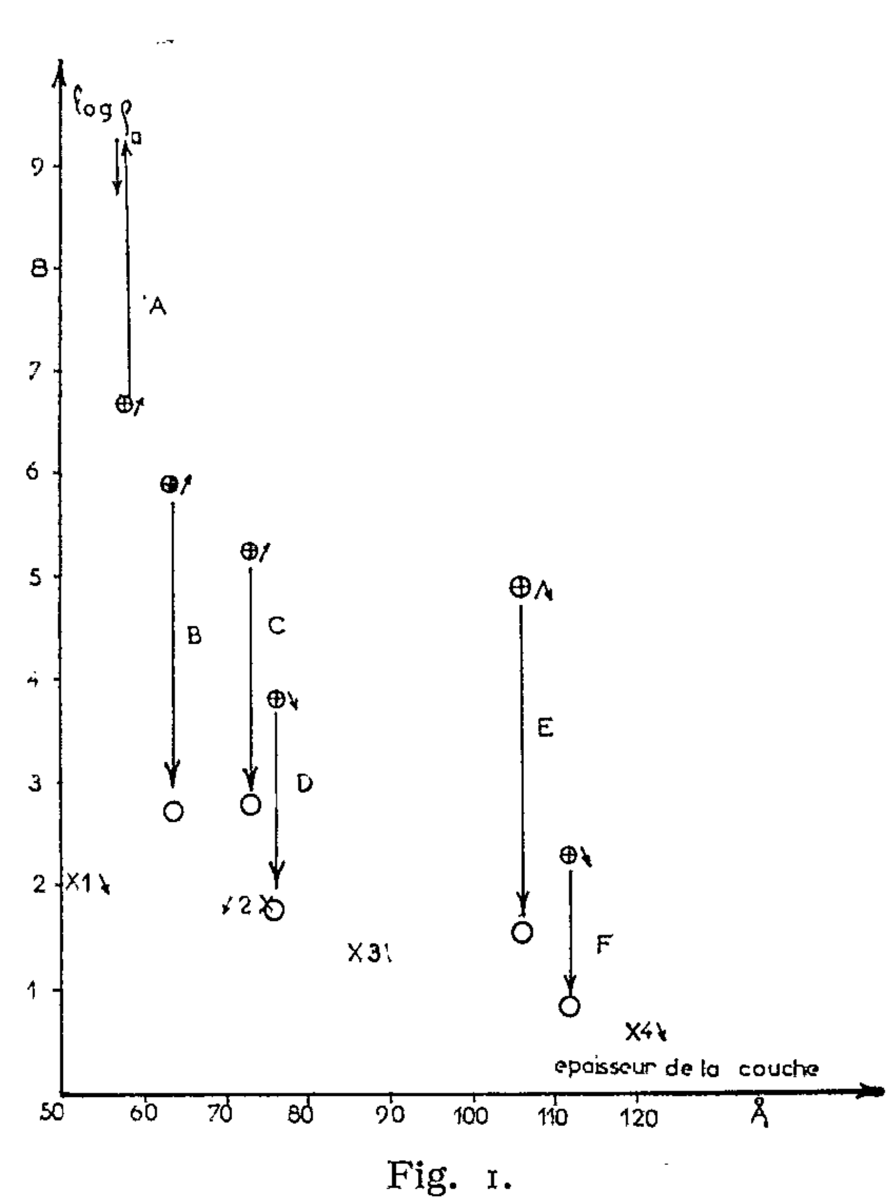


Fig. 1.

⊕ Résistance des couches métastables aussitôt après l'évaporation (évaporées à vitesse lente ou très minces).

× Résistance des couches présentant une structure stable (évaporées à vitesse rapide ou plus épaisses).

○ Résistance des couches métastables après exposition à l'air.

↗ $\rho_\square$ augmente par évolution spontanée.

↘ $\rho_\square$ diminue.

→ $\rho_\square$ passe par une valeur maximale.

↓ Action de l'air sur les couches métastables.

A. 58 Å (15 Å/mn); $\rho_\square = 4.10^6$ Ω (fin de l'évaporation). Action réversible de l'air sur la couche.

B. 63 Å (90 Å/mn); $\rho_\square = 8.10^5$ Ω (fin de l'évaporation). Présente une structure instable malgré une vitesse d'évaporation assez élevée.

C. 73 Å (60 Å/mn); $\rho_\square = 1,8.10^5$ Ω (fin de l'évaporation).

D. 76 Å (21 Å/mn); $\rho_\square = 6,5.10^3$ Ω (fin de l'évaporation).

E. 106 Å (18 Å/mn); $\rho_\square = 7,8.10^4$ Ω (fin de l'évaporation), constituée de huit couches successives. Présente une résistance particulièrement élevée (grande instabilité).

F. 112 Å (11 Å/mn); $\rho_\square = 2.10^2$ (fin de l'évaporation), constituée de dix couches successives. L'évolution de sa résistance en fonction de l'épaisseur est indiquée sur la figure 2. L'action de l'air sur les couches B C D E F est irréversible

1, 51 Å (200 Å/mn), $\rho_\square = 108$ Ω; 2, 75,5 Å (150 Å/mn), $\rho_\square = 90$ Ω;

3, 86 Å (30 Å/mn), $\rho_\square = 26$ Ω; 4, 118 Å (700 Å/mn), $\rho_\square = 4,4$ Ω.

Ces couches ont une structure stable.

La figure 2 groupe l'ensemble de ces résultats.

Évolution spontanée des lames. — La résistance des couches conservées dans le vide où elles ont été préparées évolue, ce phénomène est important lorsque les lames sont évaporées sous faible vitesse de dépôt (*fig.* 3). Dans ce cas pour les lames les plus minces on observe une augmentation de la valeur de la résistance. Pour les lames plus épaisses la résistance peut

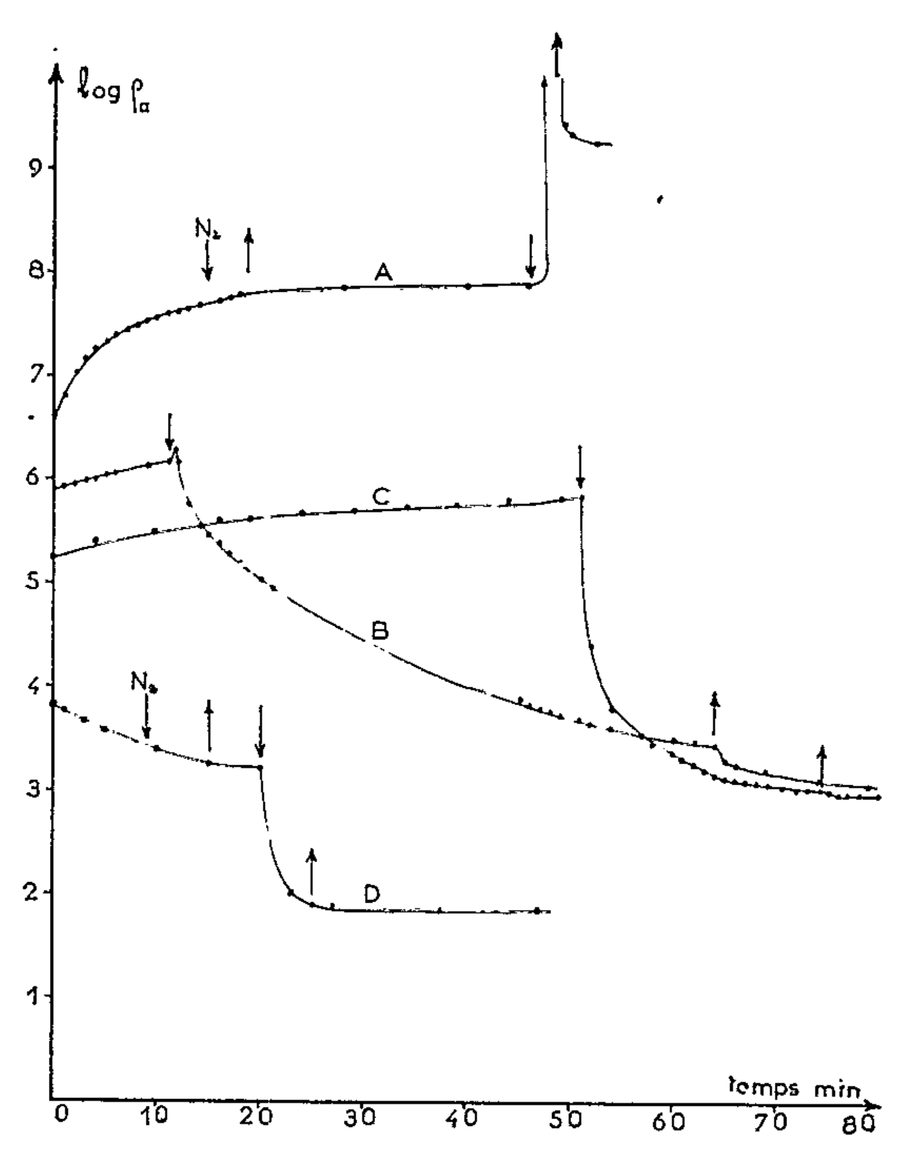


Fig. 2. — Action de l'air sur les couches de résistances élevées.

Les caractéristiques de ces quatre couches sont indiquées sur la figure 1.

↓ Les couches sont exposées à l'air.

↑ Les couches sont remises sous vide.

$\overset{N_2}{\downarrow}$ Les couches sont soumises à l'action de l'azote (jusqu'à la pression atmosphérique).

On constate que l'action de l'azote est à peu près nulle.

L'action de l'air est irréversible sauf pour la couche A.

d'abord croître puis décroître. Pour les lames les plus épaisses la résistance décroît de façon régulière (le sens de l'évolution spontanée de la résistance est indiqué sur la figure 1). Pour ces dernières le recuit provoque aussi une diminution de la résistance de la lame.

Structure des lames évaporées à faible vitesse. Caractère métastable de cette structure. — Ces lames ont une résistance élevée, elles sont en outre particulièrement sensibles à l'action des gaz, on peut donc supposer qu'elles ont une texture spongieuse. Cette hypothèse avait déjà été avancée par Malé [1] à la suite de mesures optiques pour des lames d'argent. Nos résultats nous permettent d'arriver à la même conclusion. Ce caractère métastable

de la structure des lames évaporées sous faible vitesse de dépôt se manifeste par l'action irréversible de l'air, et par l'action spécifique du recuit sur ces lames.

Mostovetch ([2]) avait déjà mis en évidence le caractère instable de certaines lames de platine.

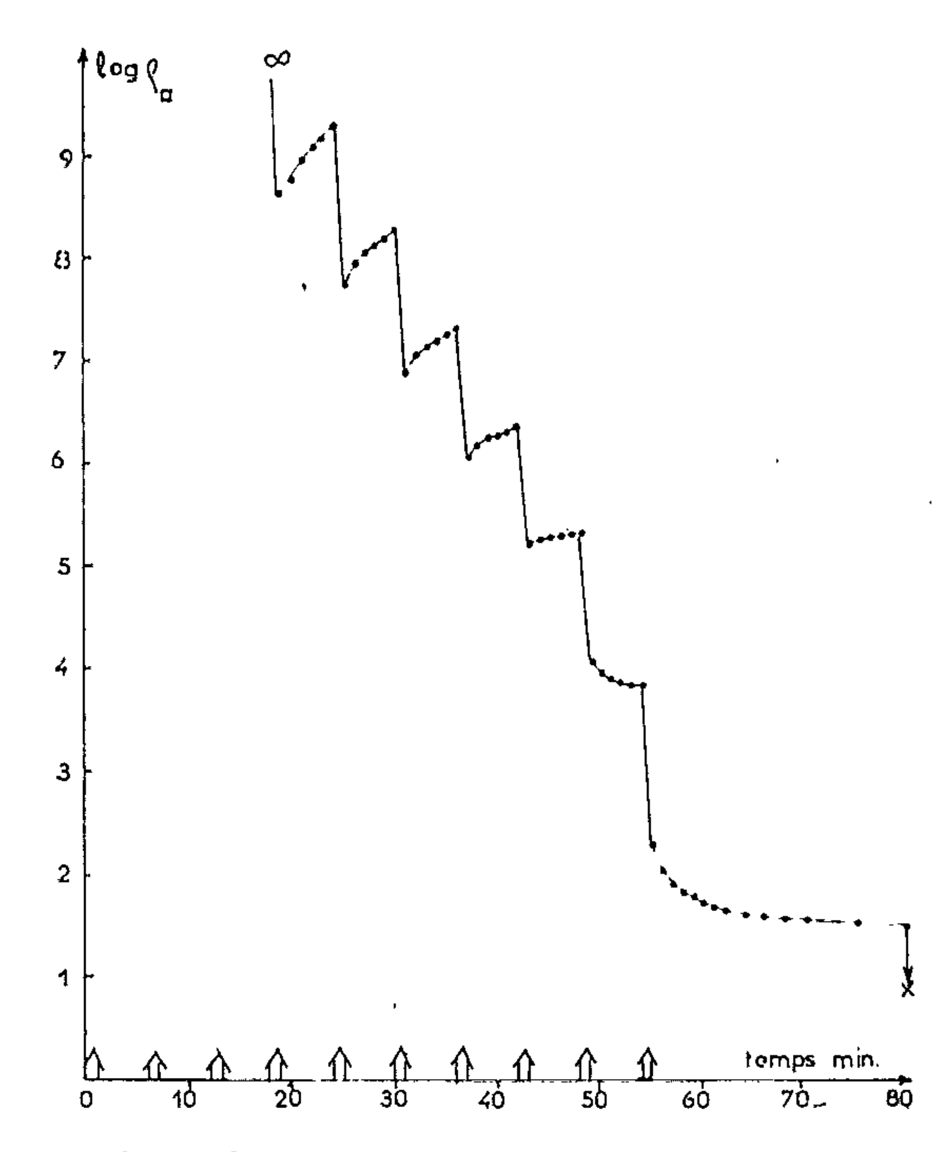


Fig. 3. — Couche de 112 Å (11 Å/mn); cette couche marquée F sur la figure 1 est constituée par des couches successivement évaporées. On a évaporé dix couches successives toutes les 6 mn (⇑). La conductibilité n'apparaît qu'à partir de la troisième évaporation pour une épaisseur de 33 Å. La courbe montre l'influence de l'épaisseur sur l'évolution spontanée de la lame.

La structure métastable des couches évaporées à faible vitesse serait due à l'existence d'une énergie de surface particulièrement importante à cause de la structure spongieuse de ces lames. Lorsqu'on expose la lame à l'air il y a un apport d'énergie par adsorption de gaz suffisant pour détruire la structure métastable de la couche.

(*) Séance du 19 août 1963.
([1]) MALÉ, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 1349.
([2]) MOSTOVETCH, *Thèse*, Paris, 1951.

(*Laboratoire de Physique-Enseignement
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Autooscillations entretenues par transitions induites au moyen d'un champ radiofréquence parallèle au champ statique.* Note (*) de M. **Jacques Pommier**, présentée par M. Louis de Broglie.

Cette étude fait suite à une première publication ([1]) indiquant dans quelles conditions le signal obtenu était d'émission ou d'absorption. Il s'agit ici de l'étude des conditions d'émission et de l'utilisation du phénomène pour la réalisation d'un autooscillateur du type Maser.

Conditions d'émission. — Les moments nucléaires, placés dans un champ statique $\vec{h}$ qui est la somme du champ terrestre $\vec{h}_T$ et d'un champ complémentaire, sont sollicités par un champ tournant $\vec{h}_1$ de fréquence $\Omega/2\pi = 6{,}25$ kHz et d'amplitude variable; la résonance est excitée par un champ radiofréquence parallèle à $\vec{h}$, d'amplitude 0,1 mgauss, la fréquence d'excitation variant de 2 à 3 kHz.

Dans le trièdre tournant avec $\vec{h}_1$ à la pulsation Ω, les moments nucléaires vont se trouver, à l'extérieur des bobines de résonance, alignés avec le champ effectif $(\vec{\Omega}/\gamma - \vec{h}_T)$ mais en sens opposé. Si la condition adiabatique est réalisée, ils resteront antiparallèles au champ effectif lorsque celui-ci passera de $(\vec{\Omega}/\gamma - \vec{h}_T)$ à $(\Omega/\gamma - \vec{h}) + \vec{h}_1 = \vec{h}_0$, champ effectif au centre des bobines; le signal sera alors d'émission.

Sur la figure 1 est représenté pour $h < \Omega/\gamma$ (*b*) et pour $h > \Omega/\gamma$ (*c*) le lieu de l'extrémité du vecteur champ effectif lorsque les moments nucléaires arrivent dans le dispositif de mesure.

La condition adiabatique sera réalisée si la vitesse angulaire de rotation du champ effectif dans le trièdre tournant est suffisamment faible, elle le sera d'autant mieux que h sera inférieur à Ω/γ, que le débit sera plus faible, car le lieu sera décrit plus lentement, ou bien que le champ tournant h_1 sera plus élevé, c'est-à-dire la fréquence de résonance f_0 supérieure.

Les résultats seront représentés sur un diagramme polaire obtenu en portant pour chaque direction de h_0 l'amplitude du signal, comptée positivement dans le cas de l'émission et négativement dans celui de l'absorption. La figure 2 rend ainsi compte, pour plusieurs valeurs du débit, de la condition que h soit faible.

Influence du débit. — Plus le débit sera élevé et moins la condition adiabatique sera réalisée. Ainsi, pour une certaine direction de h_0 et à débit croissant le signal sera d'émission, puis nul et finalement d'absorption.

Ce phénomène est observable sur la figure 2; la direction de h_0 correspondant au signal nul varie bien dans le sens prévu; les valeurs maximales diffèrent car le rendement de la prépolarisation varie avec le débit.

Influence de la fréquence. — L'étude en fonction du débit a été effectuée pour $h_0 = 0{,}48$ gauss, la fréquence correspondante étant $f_0 = 2{,}06$ kHz. Nous avons pour $h_0 = 0{,}67$ gauss, soit $f_0 = 28{,}6$ kHz effectué dans les mêmes conditions de débit, de prépolarisation et d'excitation longitudinale

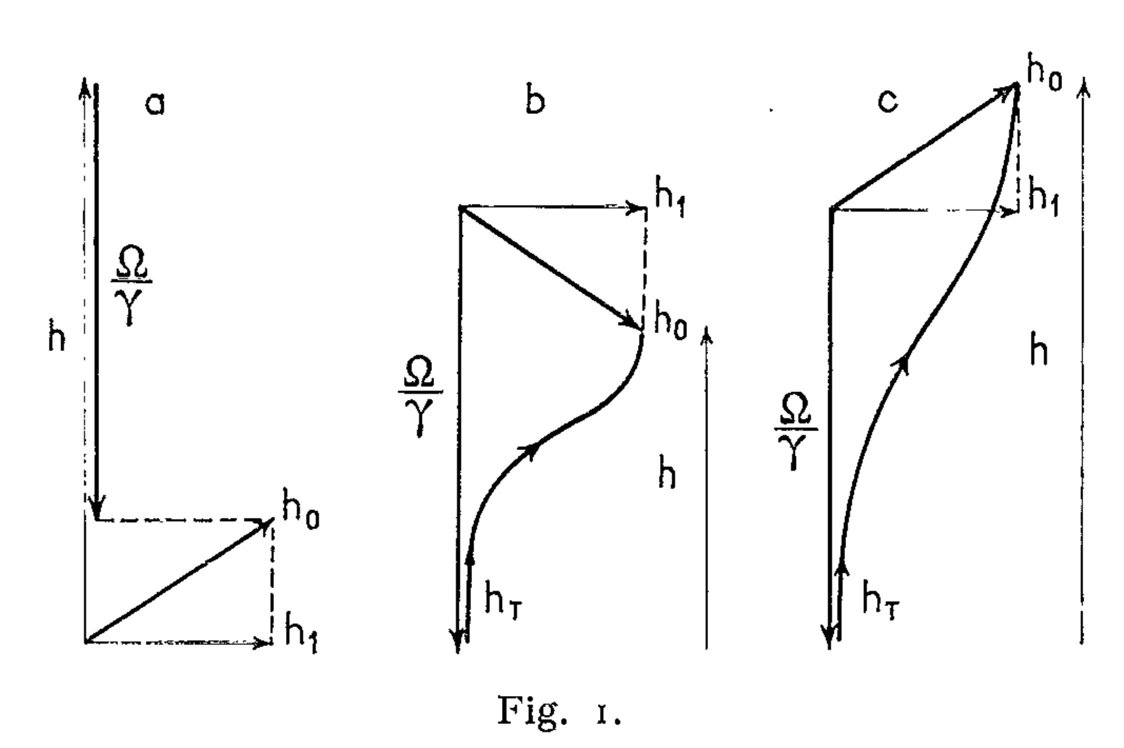


Fig. 1.

a. Schéma dans le trièdre tournant avec h_1.
h, champ statique; h_0, champ effectif.
b et *c*. Lieu décrit par l'extrémité du champ effectif
lorsque le liquide pénètre dans les bobines de résonance.
h_T, champ terrestre; *h*, champ statique au centre des bobines.
(*b*) $h < \Omega/\gamma$; (*c*) $h > \Omega/\gamma$.

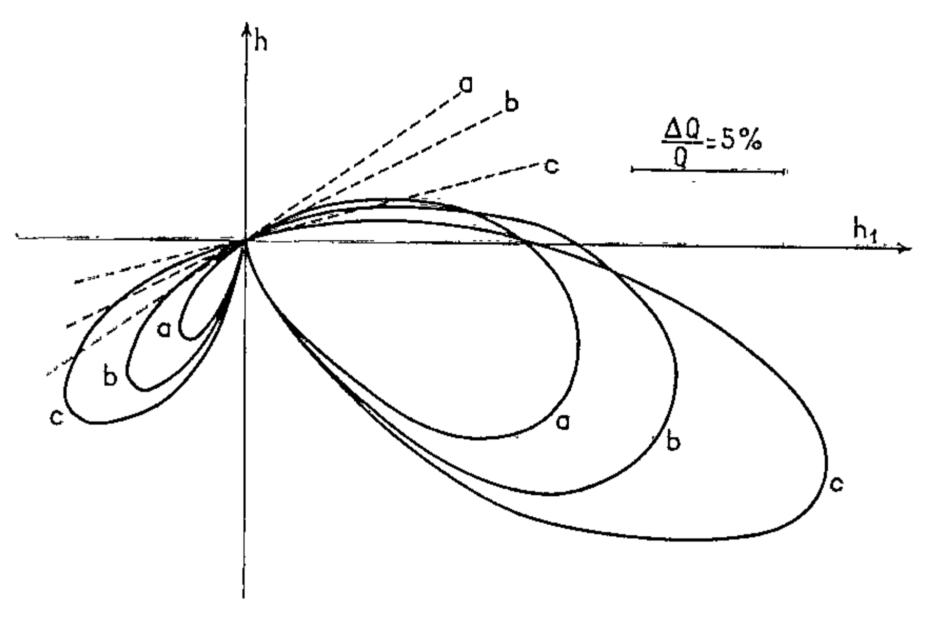


Fig. 2. — Représentation polaire des résultats obtenus.
Il y a émission pour les points du diagramme situés à droite de $\vec{h}$.
L'influence du débit est sensible.
a, débit de 30 cm³/s; *b*, débit de 40 cm³/s; *c*, débit de 55 cm³/s.

des mesure identiques, et normalisé les résultats obtenus. La figure 3 montre que, pour de plus grandes valeurs de la fréquence et donc du champ tournant, la condition adiabatique est mieux réalisée, la vitesse angulaire de rotation du champ efficace étant plus faible.

Réalisation et étude d'un autooscillateur. — Après l'étude précédente il a paru intéressant de tirer parti de l'inversion des populations en entre-

tenant dans le circuit de mesure des oscillations du type Maser [(2), (3)]. Pour cela la surtension naturelle de l'ordre de 30 était trop faible; il fallait une surtension minimale de 100 environ à 3 kHz; une légère réaction électronique a été nécessaire.

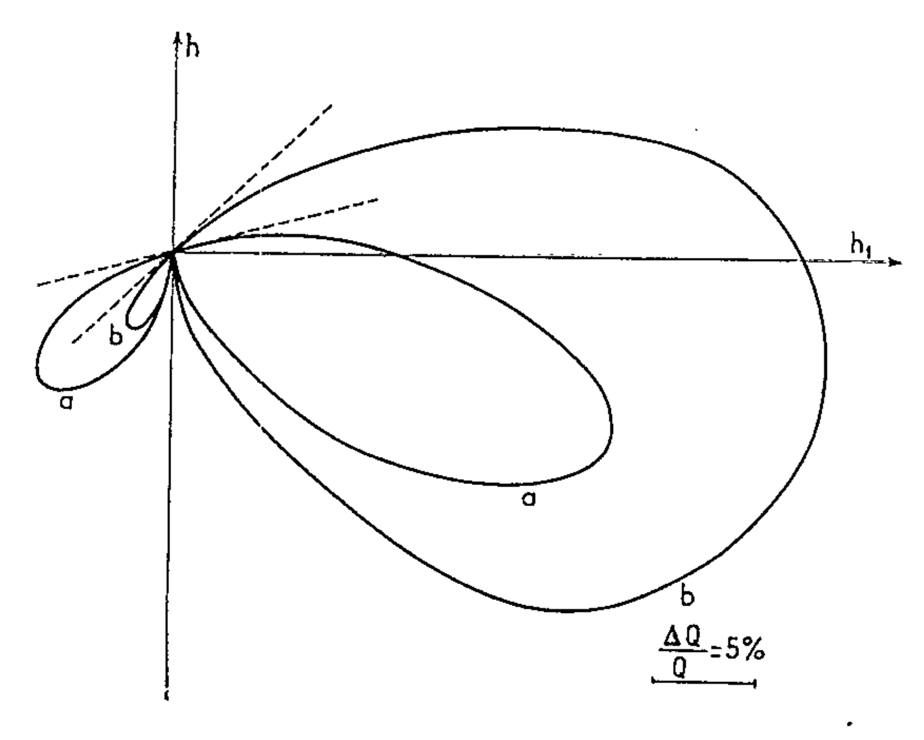


Fig. 3. — Influence de la fréquence.
(a) h_0 = 0,48 gauss; f_0 = 2,06 kHz;
(b) h_0 = 0,67 gauss; f_0 = 2,86 kHz.
La condition adiabatique est mieux réalisée pour la fréquence supérieure.

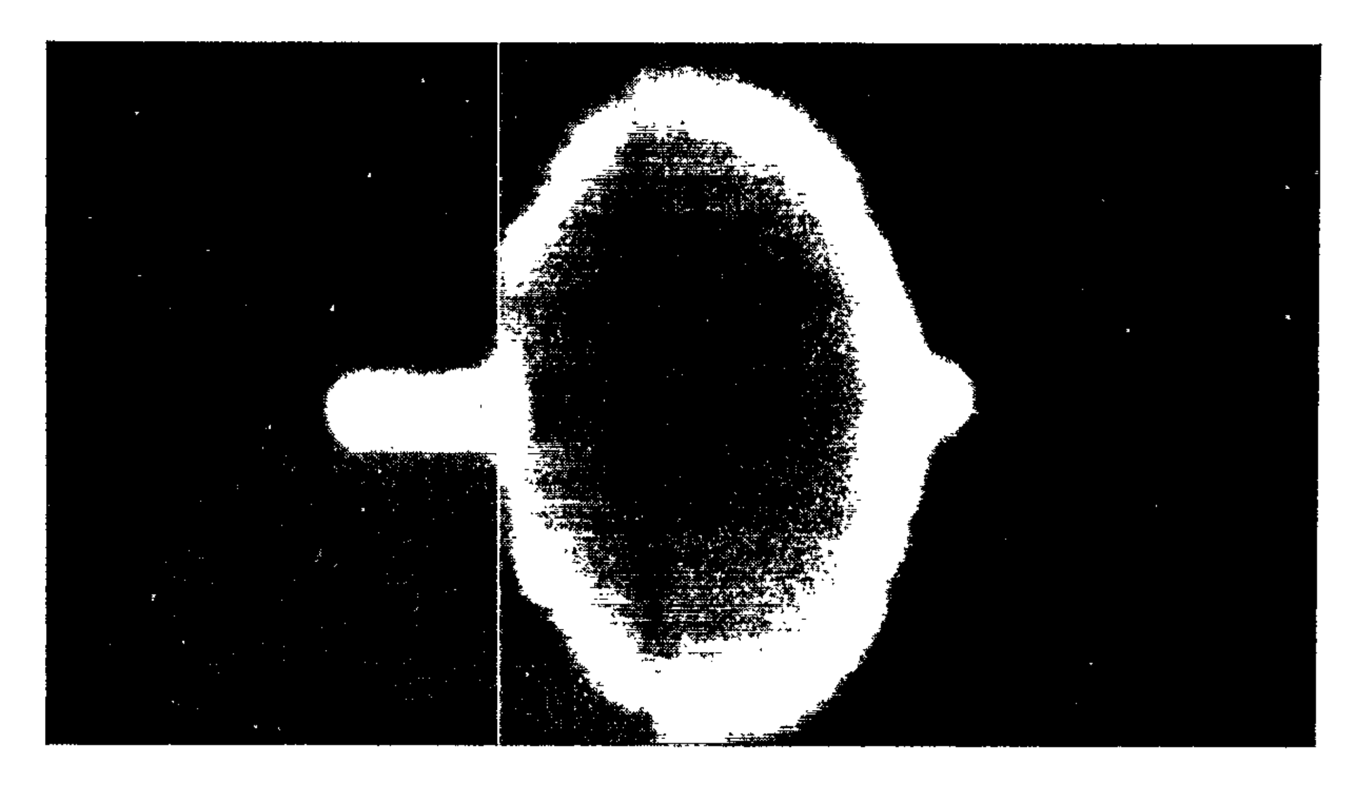


Fig. 4. — Plage d'accrochage de l'autooscillateur.
La largeur de balayage du champ efficace est de 9 mgauss.

La figure 4 montre la plage d'accrochage obtenue pour f_0 = 2,95 kHz avec $\vec{h}_0$ incliné de 110° par rapport au champ statique, position correspondant au maximum de signal d'émission.

Cet oscillateur permet de ramener à une mesure de fréquence précise celle du champ efficace h_0 et, en particulier, pour $h_0 = h_1$, celle du champ tournant h_1; ce cas peut être étudié de plus près.

En effet, $h_0 = h_1$ pour $h = \Omega/\gamma$, alors la fréquence d'oscillation ne dépend du champ statique qu'au second ordre par

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \alpha \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta h}{h_0}\right)^2, \qquad \text{avec} \quad \Delta h = \left(h - \frac{\Omega}{\gamma}\right).$$

Le coefficient α représente l'entraînement de fréquence; il est voisin de 1 pour une surtension faible et diminue lorsque la surtension augmente, le circuit tendant alors à imposer sa fréquence propre.

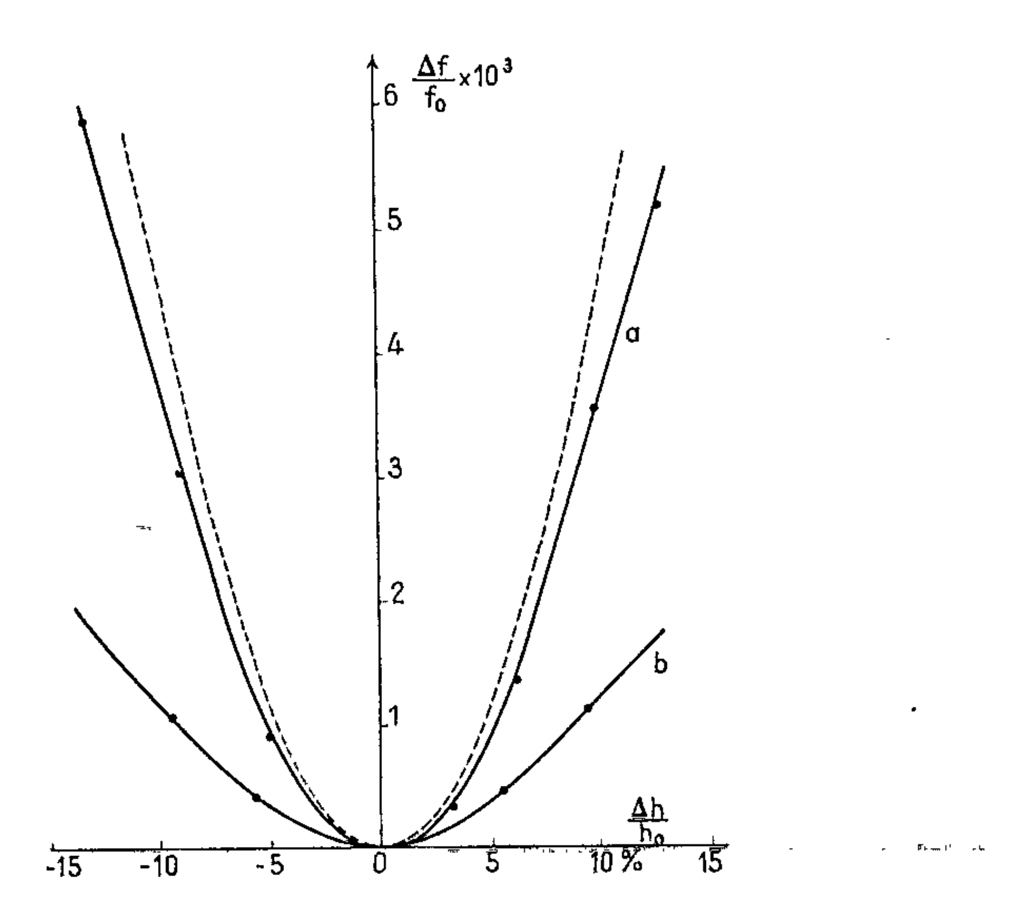


Fig. 5. — Entraînement de fréquence.
La courbe en trait interrompu représente la formule $\Delta f/f_0 = 1/2\,(\Delta h/h_0)^2$.
La courbe (*a*) correspond à Q = 400 et la courbe (*b*) à Q = 4 500.
La surtension nucléaire est évaluée à 1500.

Il est donc possible de ramener la mesure d'un champ tournant à celle d'une fréquence; il suffit de réaliser à 10^{-2} près la condition $h = \Omega/\gamma$ pour obtenir dans la mesure de la fréquence une précision de 10^{-4}. Nous avons pu ainsi évaluer à 3.10^{-4} l'instabilité en tension du générateur de champ tournant.

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) H. Benoit et J. Pommier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3647.

(2) J. Hennequin, *Thèse* (*Ann. Phys.*, 5, 1961, p. 4578).

(3) H. Benoit, *Thèse* (*Ann. Phys.*, 4, 1959, p. 1439).

(*Institut d'Électronique*, B. P. n° 4, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire de composés organophosphorés. Couplages* $C_{13}H$ *dans divers composés méthylés* [1]. Note de M. **Gérard Mavel** et Mlle **Gabrielle Martin**, présentée par M. Jean Lecomte.

1. La sensibilité actuelle de la technique de résonance du *proton* permet d'observer, dans les spectres de groupements organiques, des raies satellites dues à la présence de 1,1 % de carbone 13 (de spin 1/2) dans le carbone naturel. On peut ainsi mesurer les couplages J ($C_{13}H$). Cette méthode, qui se révèle très fructueuse [2], présente le grand intérêt de renseigner directement sur la nature de la liaison CH, sa polarité et sa longueur [3]. ainsi que sur l'état d'hybridation et l'électronégativité du carbone [4] : c'est ainsi que J passe de 125 à 167 et 250 Hz lorsque l'hybridation devient de tétragonale, tri- ou digonale [3].

Nous avons donc étudié, à 60 MHz (Varian A 60), J ($C_{13}H$) dans divers organophosphorés contenant le groupement CH_3 lié au phosphore directement ou par l'intermédiaire d'un hétéroatome (O, S, N); le phosphore tri- ou pentavalent (P : PO, PS, PSe) étant diversement substitué. Le tableau I

Tableau I. — *Couplages* $C_{13}H$ (en Hz).

CH_3P :	Cl_2	131	$(CH_3O)_3$:	P	145	$(CH_3S)_3$:	P	141
				PO	148		PO	143,5
	$O(OCH_3)_2$ ...	128,5		PS	148		PS	143,5
	OF_2	132		PS_l	149,5	$(CH_3S)_2$:	$PS(CH_3)$	144
	OCl_2	134	$(CH_3O)_2$:	$PO(CH_3)$ ...	147,6	CH_3S :	$POCl_2$	146
				PO(H)	148	$[(CH_3)_2N]_3$:	P	133
	$S(OCH_3)_2$ ...	129		POCl	150		PO	136
	$S(SCH_3)_2$	134		$PS(CH_3)$ ...	147		PS	136
	SCl_2	135	CH_3O :	$POCl_2$	152,5	$(CH_3)_2N$:	$POCl_2$	140

résume nos résultats. Signalons que le spectre complet de la plupart de ces composés a été précédemment étudié [(5), (6)]. Par ailleurs, une étude de J ($C_{13}H$) dans divers esters méthylés d'oxyacides minéraux (en particulier phosphite et phosphate de méthyle) a été très récemment publiée [7], en bon accord avec nos résultats.

2. L'influence de la *valence du phosphore* sur J suit la variation de l'indice de la « liaison » CH_3 calculé par la méthode de Hückel [6]. S'il y a un hétéroatome :

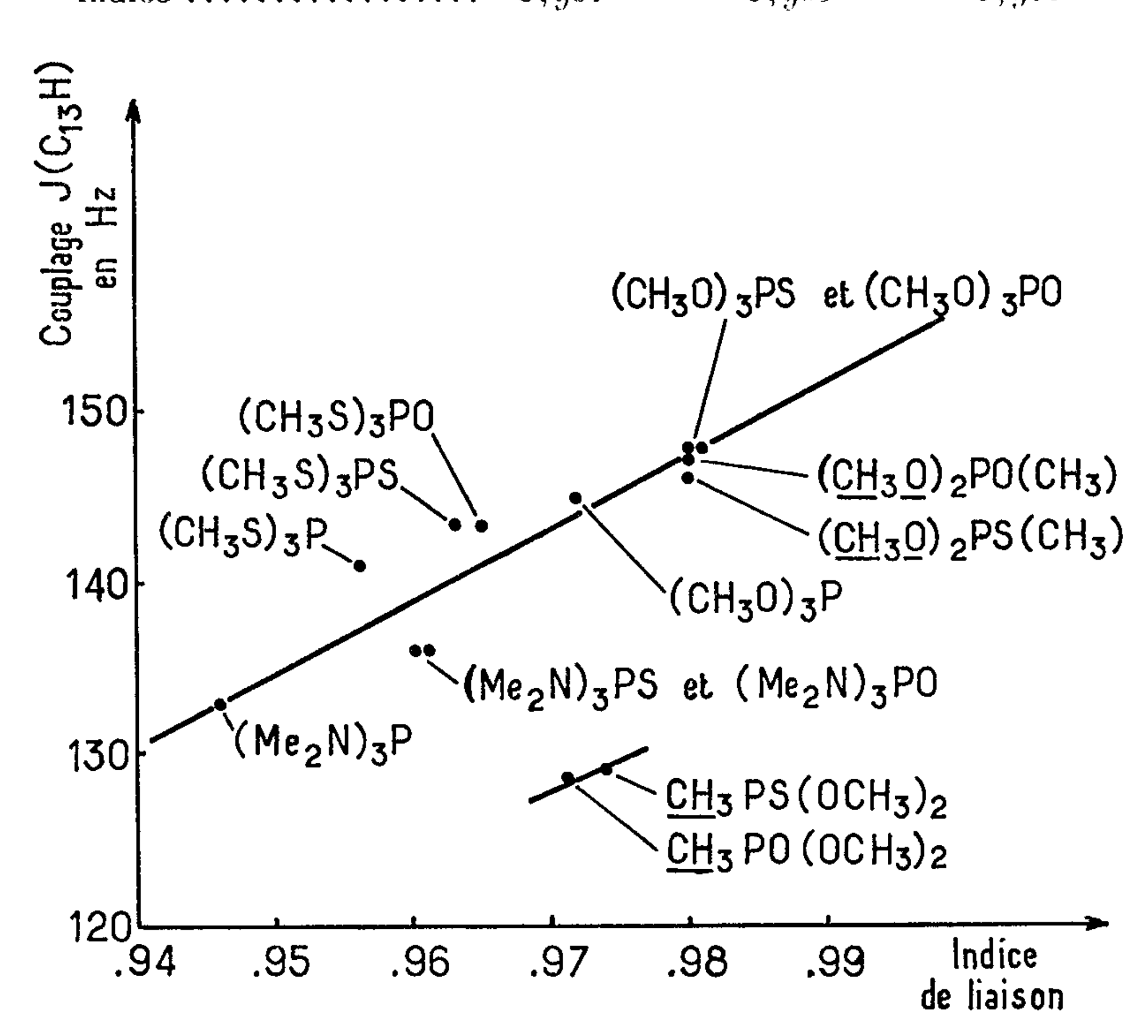
	$(CH_3O)_3P$.	PS.	PO.	$[(CH_3)_2N]_3P$.	PS.	PO.	$(CH_3S)_3P$.	PS.	PO.
J	145	148	148	133	136	136	141	143,5	143,5
Indice	0,972	0,980	0,981	0,946	0,960	0,961	0,956	0,963	0,965

On remarque (*fig.* 1) que la variation de J ($C_{13}H$) — qui ne dépend qu'au deuxième ordre des influences extérieures à la liaison CH — est bien

plus simple à interpréter que celle de J (P...H) : dans ce dernier couplage, le rôle de la polarité de l'hétéroatome est prédominant [(5), (6)]. Les composés ne comportant pas d'hétéroatome entre le méthyle et le phosphore amènent à des conclusions semblables, mais les points représentatifs se placent à part (*fig.* 1).

3. L'influence de l'*hétéroatome en pont* entre le méthyle et le phosphore est nettement plus forte; en particulier :

	$(CH_3O)_3PO$.	$(CH_3S)_3PO$.	$[(CH_3)_2N]_3PO$.
J	148	143,5	136
Indice	0,981	0,965	0,961



La variation d'hybridation de la liaison carbone-hétéroatome semble jouer d'ailleurs ici un rôle comparable à la variation due à la liaison carbone-hydrogène proprement dite (les deux étant bien entendu interdépendantes).

4. L'effet des *substituants portés par le phosphore* est également sensible, sur CH_3XP, par exemple :

$(CH_3O)_2P(O)$:	CH_3	147,6
»	OCH_3	148
»	Cl	150

et plus encore sur CH_3P

$CH_3P(S)$:	$(OCH_3)_2$	134
	$(SCH_3)_2$	129

La substitution de chlore est particulièrement efficace à cet égard. Les effets observés suivent alors sensiblement l'ordre des électronégativités observé dans les effets d'écran électronique (6) : l'effet inductif est alors prédominant. Pour le fluor, par contre, l'effet mésomère apparaît nettement.

(1) H. DAVID, G. MARTIN, G. MAVEL et G. STURTZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1616 (VIII).

(2) P. C. LAUTERBUR, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 217; parmi les travaux plus récents : J. R. HOLMES et D. KIVELSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2959; G. S. REDDY et J. H. GOLDSTEIN, *J. Mol. Spectr.*, 8, 1962, p. 475; R. K. HARRIS, *Ibid.*, 10, 1963, p. 309.

(3) N. MULLER et D. E. PRITCHARD, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 768 et 1471.

(4) G. MAVEL, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 683.

(5) G. MAVEL et G. MARTIN, *a. Comptes rendus*, 252, 1961, p. 110 (I); *b. Ibid.*, 253, 1961, p. 644 (II); *c. Ibid.*, 255, 1962, p. 2095 (VI).

(6) G. MAVEL et G. MARTIN, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 762 (III).

(7) P. R. HAMMOND, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 2565.

(*Institut national de Recherche chimique appliquée,*
12, *quai Henri-IV, Paris*
et *Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système graphite chlore-iode.* Note de MM. **Bernard Bach** et **Albert Hérold**, transmise par M. Louis Hackspill.

L'étude isobare du système graphite-monochlorure d'iode met en évidence des composés contenant un halogène pour 4, 8, 12 et 24 atomes de carbone. Le titre en iode des composés s'écarte de l'unité.

Les spectres X indiquent que dans les produits en G_4 tous les intervalles entre feuillets de carbone sont dilatés à 7,14 Å par insertion d'une double couche d'halogènes, dans les produits en G_8 un intervalle sur deux est occupé, dans les produits en G_{12} un sur trois, etc.

Selon Hennig (1), la vapeur du monochlorure d'iode se fixe sur le graphite avec une forte augmentation de sa conductibilité électrique. Rüdorff (2) a étudié aux rayons X le produit formé par un échantillon de graphite mis en présence de la vapeur saturante de ICl. Enfin, d'après Croft (3), le graphite est également capable de réagir avec ICl_3.

A la suite de l'étude de G. Colin [(4), (5)] sur le système graphite-brome-iode, nous avons entrepris celle du système graphite-chlore-iode. Celui-ci est plus complexe que le précédent car le chlore et l'iode forment deux composés définis : ICl et ICl_3.

Dans l'intervalle, Hooley (6) a publié une courbe isotherme du système graphite-ICl qui met en évidence deux phases définies auxquelles l'auteur attribue les formules G_4ICl et G_8ICl.

Nous avons tracé, à l'aide d'une thermobalance différentielle réalisée au laboratoire (7) ou d'une balance à ressort de quartz, les courbes isobares de sorption et de désorption du chlorure d'iode à 0, 20, 50 et 102°C pour le graphite de Ceylan « brillant » déjà utilisé pour une étude analogue concernant l'insertion du brome (8).

Les courbes à 0 et 20°C mettent en évidence les composés de formules brutes $G_4I_xCl_y$ et $G_8I_xCl_y$ (avec $x + y = 1$).

A 50 et 102°C le composé $G_4I_xCl_y$ n'est pas stable, mais il apparaît, par contre, un composé de formule $G_{12}I_xCl_y$ et, de façon moins nette, un composé de formule $G_{24}I_xCl_y$.

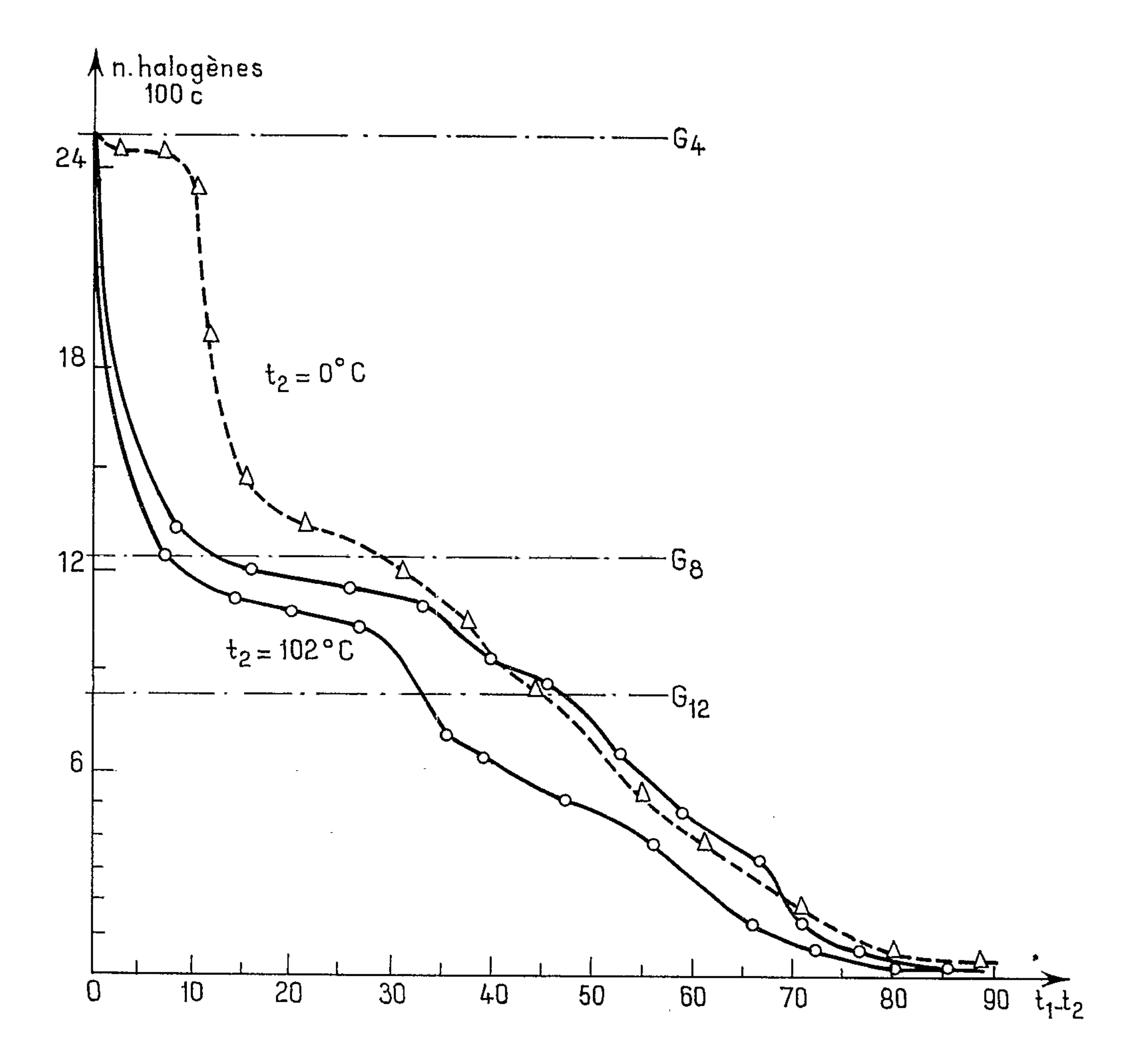
Pour une composition stœchiométrique du chlorure d'iode, on obtient des composés d'insertion qui ne titrent que 45 % d'iode et peuvent donc être représentés par la formule générale $G_nI_{0,45}Cl_{0,55}$.

Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par G. Colin pour IBr [(4), (5)].

Une étude est en cours pour préciser la variation du rapport $n_I + n_{Cl}/C$ entre le nombre d'atomes insérés et le nombre d'atomes de carbone, et celle du titre en iode C_i dans le composé d'insertion en fonction du titre en iode C_e dans le mélange d'halogènes libres.

A 102°, ce mélange forme une phase liquide unique dont on peut faire varier la composition de façon continue. Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus pour une différence de température de 25° entre le composé et le mélange d'halogènes.

C_e (%).......	46	50,5	71,8	77,9	89,9
C_i (%).......	40,2	45,5	49	52,7	53,3
$\frac{n_I + n_{Cl}}{100\ C}$.......	12,4	12,36	11,6	10,8	7,6



On observe que l'accroissement de C_i au-dessus de 45 % s'accompagne d'une diminution du rapport du nombre d'halogènes insérés au nombre d'atomes de carbone : il semble bien qu'on ne puisse obtenir de cette manière un produit en G_8 pour lequel le rapport x/y atteigne l'unité. La même observation a déjà été faite par G. Colin au sujet du composé $G_8\,I_x\,Br_y$.

Par ailleurs, il est difficile d'effectuer des mesures pour des mélanges d'halogènes riches en chlore, à cause de leur tension de vapeur trop élevée.

Lorsqu'on opère à 0°, le mélange d'halogènes se partage en phases non miscibles. Soient I_2, ICl et ICl_3 solides, et Cl_2 liquide.

On a donc à étudier un nombre limité de systèmes.

Le tableau ci-dessous donne quelques résultats obtenus pour des systèmes composés de solides.

	Systèmes.		
	G + ICl.	G + ICl + ICl_3.	G + ICl + I_2.
C_I (%)............	45	42	48
$\frac{n_I + n_{Cl}}{100\,C}$........ ...	24,8	24,6	14,8

Ici encore, il ne semble pas possible de préparer un produit en G_4 pour lequel le rapport x/y soit égal à l'unité.

L'étude radiocristallographique des produits dont le titre en iode est voisin de 45 % conduit aux périodes d'identité suivantes selon l'axe *c* normal aux feuillets :

7,14 Å pour les produits en G_4;

10,48 Å pour les produits en G_8 (valeur comparable à celle trouvée pour G_8Br);

13,84 Å pour les produits en G_{12};

23,89 Å pour les produits en G_{24}.

Il est probable que dans $G_4 I_x Cl_y$ tous les intervalles entre feuillets sont dilatés de 3,35 à 7,14 Å par insertion d'une double couche d'halogènes. Dans $G_8 I_x Cl_y$ et $G_{12} I_x Cl_y$ la moitié ou le tiers seulement des intervalles seraient respectivement occupés.

On a en effet :

$$7,14 + 3,35 = 10,49\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad 7,14 + (2 \times 3,35) = 13,84\ \text{Å}.$$

La comparaison des intensités des raies 00 *l* confirme cette manière de voir.

Des études sur la dilatation du graphite lors de l'insertion sont en cours pour compléter les données radiocristallographiques.

Par ailleurs nous poursuivons nos recherches sur les systèmes G + ICl_3 et G + ICl_3 + Cl_2.

(1) G. Hennig, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1438.
(2) W. Rüdorff, Sils et Zeller, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 283, 1958, p. 239.
(3) R. C. Croft, *Aust. J. Chem.*, 9, 1956, p. 184.
(4) G. Colin et A. Hérold, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2294.
(5) G. Colin, *Thèse*, Nancy, 1962.
(6) Hooley, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 756.
(7) A. Hérold, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 533.
(8) A. Hérold, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 591.

(*Laboratoire de Chimie minérale industrielle,*
1, rue Grandville, Nancy.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude cinétique de la réaction d'électrode ion zinc/amalgame de zinc en milieu perchlorique par la méthode coulostatique.* Note (*) de Mlle **Antoinette Hamelin**, transmise par M. Georges Champetier.

Une petite capacité chargée à un potentiel donné fournit à l'électrode d'amalgame de zinc, une quantité d'électricité connue; la réaction d'électrode la consomme en quelques dizaines de microsecondes.
L'étude des courbes surtension-temps permet de calculer la capacité de la double couche, le coefficient de transfert et la constante de vitesse de la réaction d'électrode, en solution molaire de perchlorate de sodium.

La réaction d'électrode $Zn^{++} + 2e \rightleftharpoons Zn$ en milieu perchlorique est étudiée en utilisant la méthode coulostatique dont le principe a été établi par P. Delahay en 1962 (1). Cette méthode a déjà été utilisée [(2), (3)].

Une petite capacité chargée à un potentiel donné fournit une quantité d'électricité connue à l'électrode à étudier qui s'éloigne en un temps très court de son potentiel d'équilibre. Cette charge fournie à l'électrode est utilisée par la réaction d'électrode, le potentiel revient ainsi au potentiel d'équilibre après un temps plus ou moins long, quelques dizaines de microsecondes dans notre cas.

Le schéma du montage est le suivant :

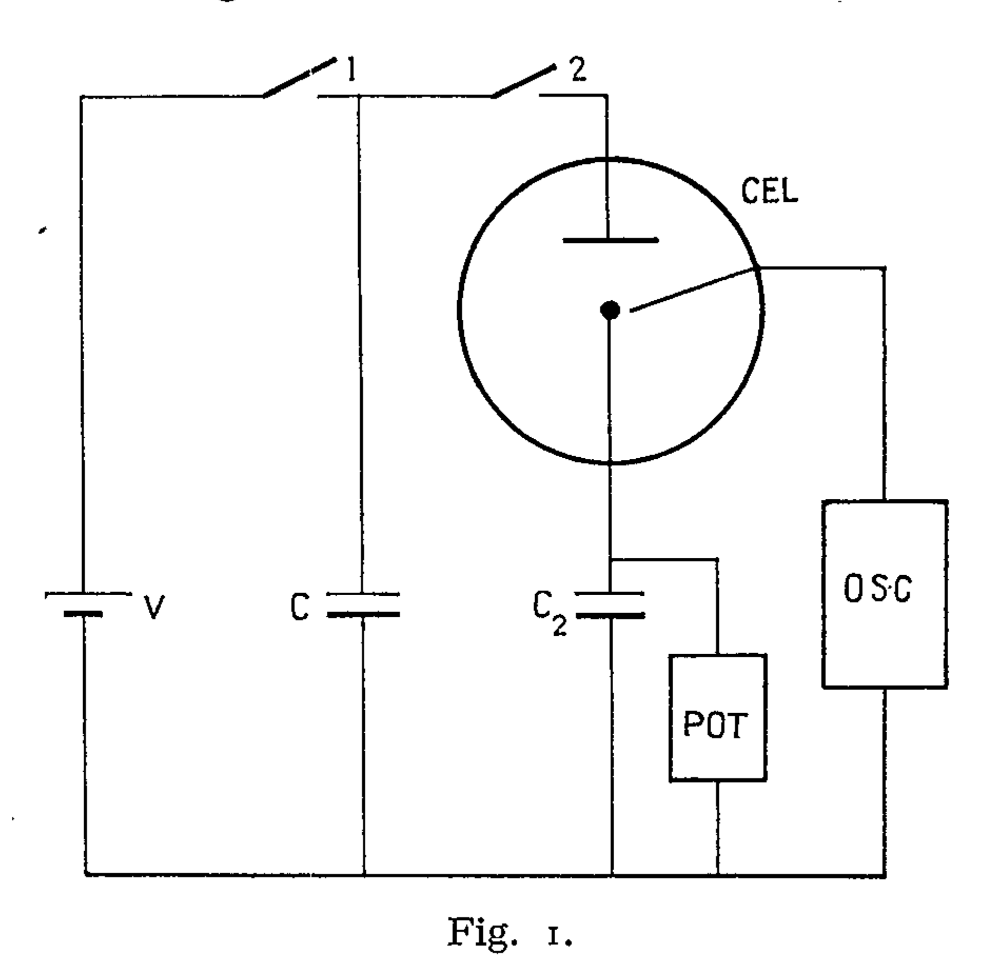


Fig. 1.

Une batterie V de 3 volts environ charge le condensateur C. Un oscillographe Tektronix 535 (tiroir D) mesure la différence de potentiel entre l'électrode à étudier et l'électrode de référence.

Un potentiomètre de 50 Ω, shunté par un condensateur C_2 de 300 μF afin que la résistance et l'inductance du potentiomètre n'influent pas sur la constante de temps du circuit (alimenté par une batterie de 1,5 V),

permet d'annuler la différence de potentiel entre l'électrode à étudier et l'électrode de référence. Il est nécessaire que les interrupteurs 1 et 2 soient des relais au mercure Clare 5018 blindés pour éviter tout phénomène d'induction, et qu'il y ait quelques millisecondes entre l'ouverture de 1 et la fermeture de 2. Les deux relais et le déclenchement de l'oscilloscope sont commandés par des générateurs d'impulsion Tektronix 161.

Il faut connaître la valeur de la quantité d'électricité fournie à l'électrode avec précision $\Delta q = CV$. En mesurant C avec un pont à haute fréquence on ne tient pas compte de la capacité des connexions, il est mieux

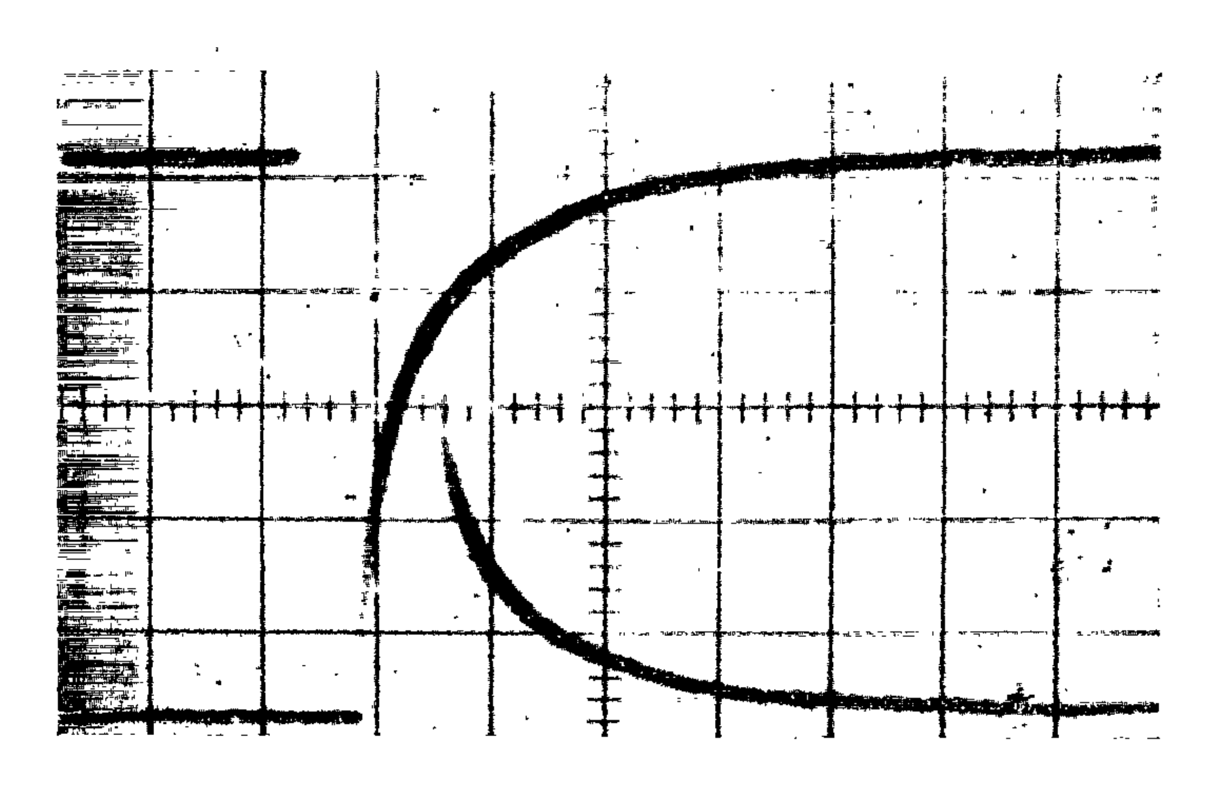


Fig. 2. — Courbes $\eta = f(t)$ cathodique et anodique.
Échelle : 5 μs par carreau et 1 mV par carreau.

d'étalonner tout l'appareillage en remplaçant la cellule électrolytique par une capacité et une résistance montées en parallèle et en extrapolant la courbe $\log \eta$ en fonction de t; comme l'a montré P. Delahay ([1]) :

$$\eta_{t=0} = \frac{\Delta q}{C_d}$$

$\eta_{t=0}$, surtension au temps $t = 0$.

On a ainsi la capacité du condensateur C et des connexions 830 μF.

En utilisant une cellule électrolytique à trois électrodes nous avons obtenu des courbes surtension-temps anodiques et cathodiques parfaitement symétriques, ce qui est en accord avec la linéarité des courbes I — η pour des surtensions inférieures à 5 mV.

L'électrode à étudier est une goutte pendante d'amalgame de zinc 0,1 M. Ces gouttes pendantes ont été préparées suivant la technique de I. Shain ([4]).

Les solutions ont été préparées à partir d'eau tridistillée (dont une fois sur $KMnO_4$) et d'acide perchlorique et de soude pour avoir une concentration une fois molaire en $NaClO_4$ (pH 5).

Ces solutions ont été purifiées suivant la méthode de Barker ([5]) avec du charbon actif. L'oxygène a été éliminé des solutions par barbotage d'azote purifié. La température a été maintenue à 25°C.

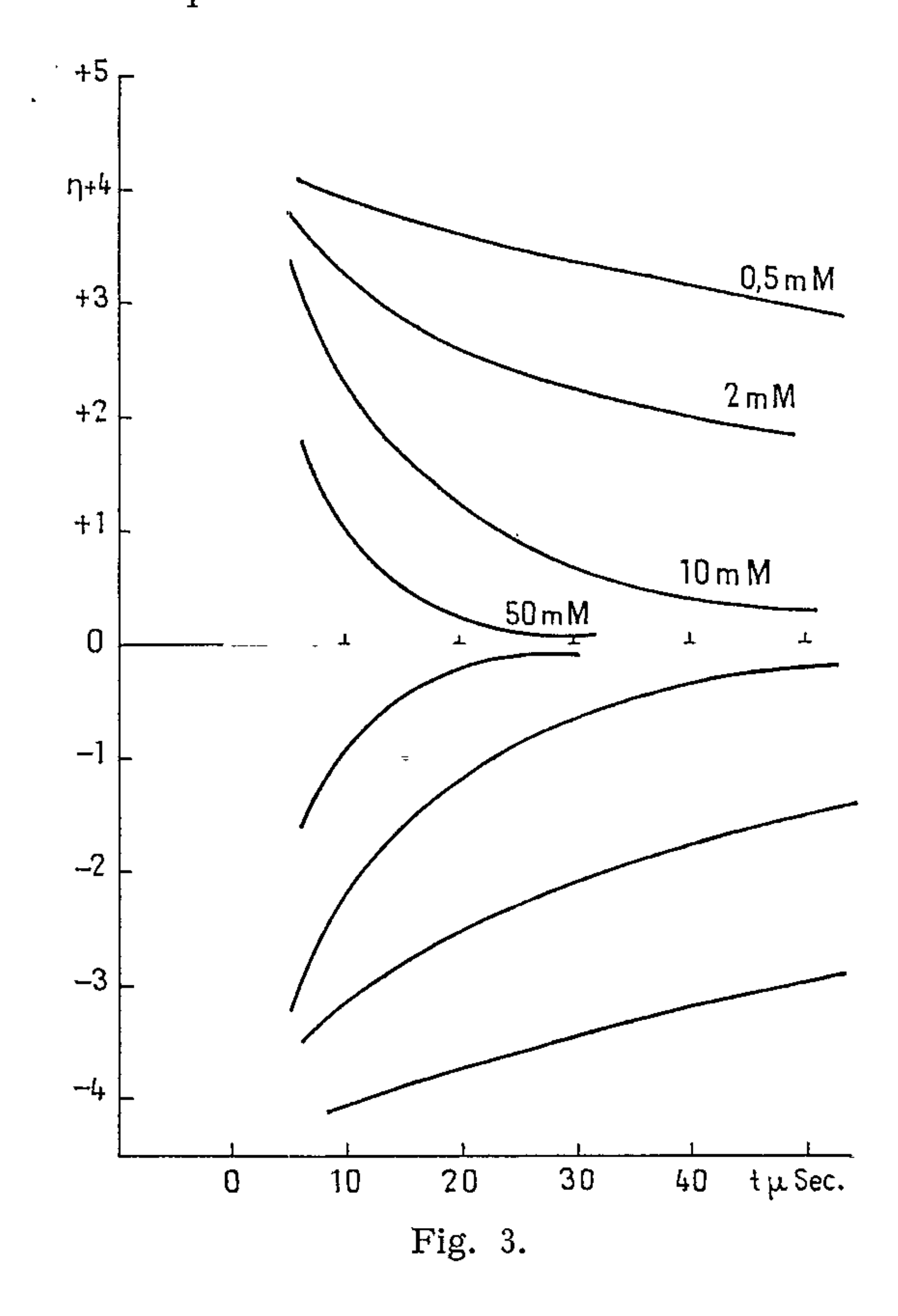


Fig. 3.

Les courbes observées à l'oscillographe sont par exemple pour une solution 50 mM en ion zinc et molaire en perchlorate de sodium celles représentées figure 2.

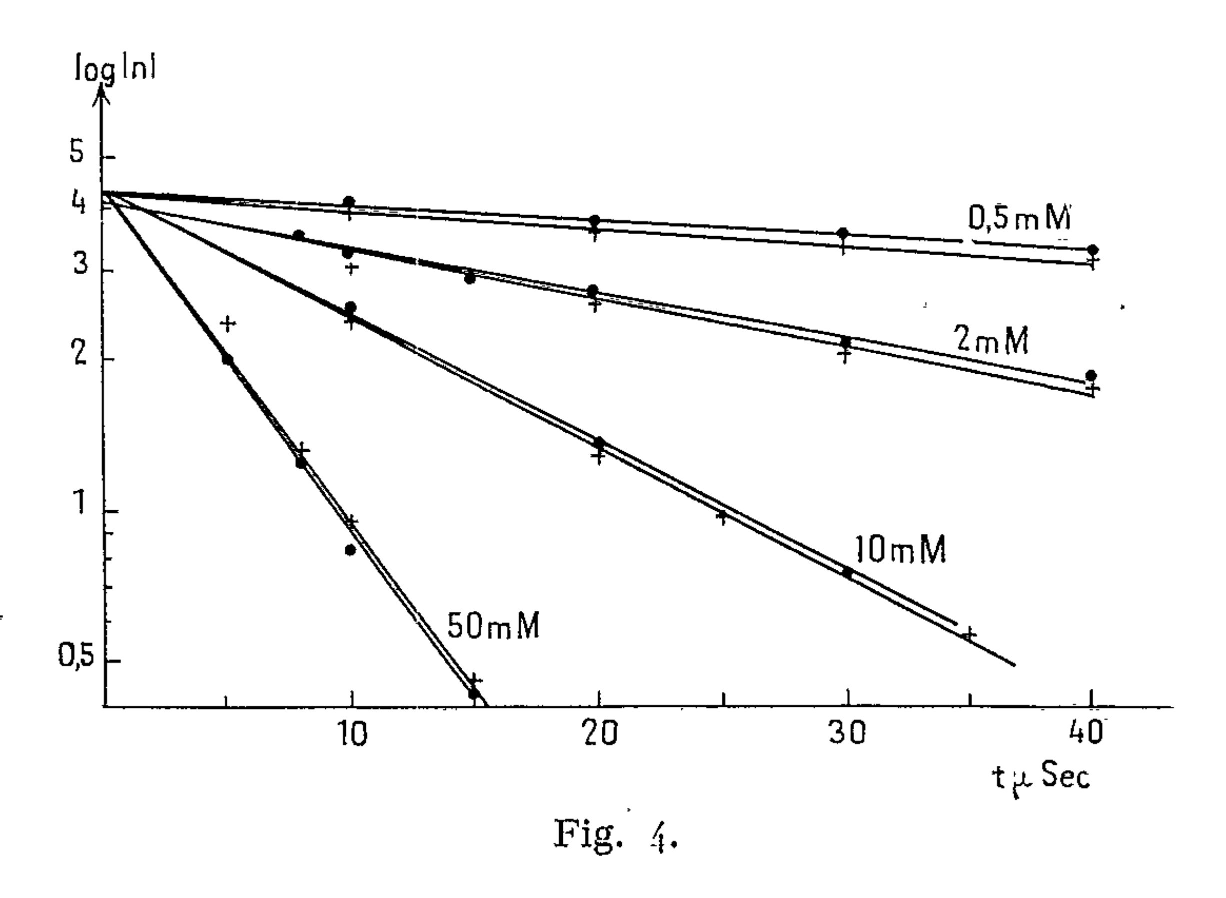


Fig. 4.

Au temps $t = 0$ le potentiel s'éloigne brusquement du potentiel d'équilibre initial, puis y revient en un temps plus ou moins long qui dépend de la résistance de transfert de charge. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 3.

P. Delahay ([1]) a montré que, aux erreurs d'expérience près, si nous avons seulement un phénomène de transfert de charge, en portant le logarithme de la surtension en fonction du temps, nous obtenons des droites (*fig.* 4). La capacité de la double couche est 17,6 μF/cm². Les pentes de ces droites permettent de calculer le courant d'échange à l'équilibre I_a^0 [*cf.* ([1]), équation (7)] et la constante apparente de vitesse k_a^0 [*cf.* ([1]), équation (28)]. Le coefficient de transfert est $\alpha = 0{,}36 \pm 0{,}06$.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Concentration. (mM).	I_a^0 mA/cm².	k_a^0 cm.s⁻¹.	
50	27,9	$2{,}3.10^{-3}$	
10	12,8	2,0	soit $2{,}5.10^{-3}$ cm.s^{-1}
2	5,6	3,5	
0,5	1,5	2,4	

Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Sluyters et Oomen ([6]) par la méthode dite « d'impédance faradique ».

Les valeurs obtenues pour α et k_a^0 sont en bon accord avec celles obtenues par N. S. Hush et J. Blackledge ([7]), par des mesures d'impédance en courant alternatif et par des mesures en courant continu.

La méthode coulostatique permet donc dans ce cas une étude satisfaisante du phénomène.

(*) Séance du 5 août 1963.

([1]) P. DELAHAY, *J. Phys. Chem.*, 66, nº 11, 1962, p. 2204.
([2]) P. DELAHAY et A. ARAMATA, *J. Phys. Chem.*, 66, nº 11, 1962, p. 2208.
([3]) W. H. REINMUTH, *Anal. Chem.*, 34, 1962, p. 1272.
([4]) J. W. ROSS, R. D. DEMARS et I. SHAIN, *Anal. Chem.*, 28, 1956, p. 1768.
([5]) G. C. BARKER, *Transactions of the Symposium on Electrode Processes*, Philadelphia, 1959, John Wiley Inc., New-York, 1961, p. 325-365.
([6]) J. H. SLUYTERS et J. J. C. OOMEN, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 1960, p. 1101.
([7]) N. S. HUSH et J. BLACKLEDGE, *J. Electroanal. Chem.*, nº 5, 1963, p. 420.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la sulfonation du cyclooctène*. Note de MM. **Robert Stern** et **Pierre Baumgartner**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par la méthode de sulfonation qui consiste à ajouter à un mélange d'acide acétique, d'acide sulfurique et d'oléfine de l'anhydride acétique, on obtient en excellents rendements à partir de cyclooctène, du sulfonate de cyclooctène et à partir d'isobutène de l'acide isobutylène sulfonate dont la structure exacte a été prouvée.

Pour sulfoner un cycle oléfinique, on emploie généralement des complexes du type SO_3-dioxane, SO_3-pyridine ([1]).

Il se forme dans la réaction de sulfonation une β-sulfone qui peut s'hydrolyser en donnant, soit un sulfonate sulfate, soit un sulfonate 2-ol, soit un dérivé cycloalkène sulfonique.

L'attaque directe par l'acide sulfurique concentré ou en présence d'acide acétique ne donne que du dimère ou de l'acétate de cycloalkyle. Sur le cyclooctène on obtient du cyclooctényleyclooctène ou de l'acétate de cyclooctyle ([2]). Par contre, en faisant réagir un mélange d'acide acétique, d'acide sulfurique et d'oléfine sur de l'anhydride acétique on obtient un produit sulfoné.

Cette méthode n'a été étudiée dans la littérature que par deux auteurs. En partant de cyclohexène, Friese ([3]) isole l'acide cyclohexanol sulfonique ([3]), Sperling le même produit et l'acide cyclohexène sulfonique ([4]).

En modifiant légèrement les conditions, nous avons obtenu en partant du cyclooctène et d'isobutylène de l'acide cyclooctène sulfonique et isobutène sulfonique en excellents rendements. Dans le détail, nous avons procédé de la façon suivante :

A un mélange équimoléculaire de cyclooctène et d'acide sulfurique concentré dissous dans un excès d'acide acétique, on ajoute goutte à goutte entre 10 et 15° de l'anhydride acétique en excès. Après introduction, on chauffe à 40° pendant 1 h, on hydrolyse l'anhydride acétique à l'eau et, après évaporation répétée de l'acide acétique lavé à l'eau, on obtient par addition de soude et en concentrant la solution aqueuse des cristaux de cyclooctène sulfonate qu'on lave dans une solution éther-acétone et qu'on recristallise dans une solution eau-alcool. Rdt 92 % en sulfonate de cyclooctène caractérisé par le sel de baryum (monohydrate).

Obtenu, 24,7 %; théoriquement, 24,9 %; par la *p*-toluidine F 196°; par le dérivé de la benzylthiourée F 183°.

L'oxydation de l'acide cyclooctène sulfonique par l'acide nitrique donne des huiles impures, l'ozonolyse de même, le permanganate en milieu alcalin et après acidification sur échangeur, un triacide. Le sel de sodium est extrêmement stable en solution aqueuse jusqu'à 300°. En solution acide et

basique, il se scinde à haute température pour donner de l'anhydride sulfureux.

Par analogie, et pour éclaircir la position de la double liaison, nous avons fabriqué le sulfonate d'isobutylène en partant d'isobutylène.

Rdt 88 %.

Dérivé benzylthiourée F 151-153°.

Acétylation : pas de groupe OH.

Bromuration : 85 %.

S = 20,02 %; théoriquement : 20,2 %.

Spectre infrarouge, bande à 3 080, 1645 et 850 cm^{-1}.

Le produit a donc pour formule

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ CH_2-C \\ | \qquad\quad \searrow CH_2 \\ SO_3Na \end{array}$$

Le cyclohexène a été soumis au même traitement, mais le rendement n'est que de 65,2 % (double liaison : 70,5 %). On obtient avec le cyanure de potassium du nitrile de cyclohexène. Ces derniers résultats corroborent ceux de Sperling.

La méthode employée pour sulfoner ces trois oléfines est extensible à d'autres. Il est important d'ajouter à la fin l'anhydride acétique et non pas l'acide sulfurique. De même, les températures au début de la réaction doivent être contrôlées ainsi que la pureté des oléfines.

A aucun moment, nous n'avons obtenu de sulfate, ou de sulfonate sulfate (test de l'acide sulfurique).

(*) Séance du 22 juillet 1963.

(1) F. G. Bordwell et M. L. Peterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3957; Sperling, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 1925; A. P. Terent'ev, *Vestnik Moskov. Univ.*, n° 6, 1947, p. 9; *C. A.*, 44, 1950, p. 1480; Terent'ev, *J. Gen. Chem.* (*U. S. S. R.*), 19, 1949 p. 1467.

(2) W. Reppe, O. Schlichting, K. Kloger et T. Toepel, *Ann.*, 560, 1948, p. 1.

(3) Friese, *Ber.*, 64, 1931, p. 2105.

(4) Sperling, *Chem. Soc.*, 1949, p. 1938.

(*Institut français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydratation du pentanediol-2.4 par l'acide p-toluènesulfonique. Séparation de deux triméthyl-2.4.6 dioxannes-1.3 isomères.* Note (*) de M. **Pierre Maroni**, Mme **Yvette Maroni-Barnaud** et M. **Louis Cazaux**, présentée par M. Marcel Delépine.

A côté de cis-trans pipérylène et de pentène-1 ol-4, il se forme un hétérocycle dioxannique résultant de l'acétalisation du glycol de départ par l'éthanal de coupure. Le triméthyl-2.4.6 dioxanne-1.3 obtenu est constitué par un mélange de deux isomères qui ont pu être séparés par distillation et identifiés par synthèse directe et examen des chromatogrammes en phase gazeuse ainsi que des spectres d'absorption ultraviolets et infrarouges. Le type d'isomérie de configuration ainsi mis en évidence est discuté.

Poursuivant notre étude sur la déshydratation catalytique en phase liquide des β-glycols [(1), (2)], nous avons examiné celle du plus simple des bisecondaires : le pentanediol-2.4 :

$$CH_3-CHOH-CH_2-CHOH-CH_3 \quad \text{(I)}$$

Quatre publications seulement font mention de la déshydratation de ce diol : deux Mémoires anciens [(3), (4)] et deux brevets [(5), (6)]. Mais leurs auteurs n'envisagent que l'obtention du meilleur rendement possible en pipérylène :

$$CH_3-CH{=}CH-CH{=}CH_2 \quad \text{(II)}$$

et n'essayent pas d'isoler les autres produits de la réaction, Kyriakydès (3) signalant simplement qu'il se formerait du pentène-2 ol-4

$$CH_3-CH{=}CH-CHOH-CH_3 \quad \text{(IV)}$$

Nous avons commencé notre étude par la sélection d'un catalyseur susceptible de fournir, à la fois, un rendement global satisfaisant et une réaction aussi simple que possible : $CuSO_4$ est inopérant, I_2, H_2SO_4 et HCl aqueux conduisent surtout à des composés à haut point d'ébullition de structure complexe. Par contre, on obtient une majorité de fractions assez volatiles ($\text{É}_{75} < 80°$) par distillation lente du glycol sur H_2SO_4 concentré ou sur p-CH_3—C_6H_4—SO_3H. Nous avons choisi ce dernier qui donne une réaction plus rapide et un rendement total légèrement supérieur (60 % par rapport au glycol).

Le bilan général de la déshydratation apparaît dans le tableau I.

Tous les corps isolés ont été caractérisés par comparaison de leurs temps de rétention chromatographique et de leurs caractéristiques spectrales dans l'infrarouge et éventuellement l'ultraviolet, avec ceux des mêmes composés obtenus par synthèse directe.

La constitution du mélange cis ⇌ trans de pipérylène a été établie d'après l'étude infrarouge de Rasmussen et Brattain (7) et les travaux synthétiques de Franck, Emmick et Johnson (8).

TABLEAU I.

Composés obtenus.	Rdt (%) (*).
Pentadiène-1.3 (mélange cis-trans) :	
(II) $CH_3-CH=CH-CH=CH_2$............	48
Pentadiène-1.4 :	
(III) $CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$...........	Traces
Pentène-1 ol-4 :	
(V) $CH_2=CH-CH_2-CHOH-CH_3$........	22
Triméthyl-2.4.6 dioxanne-1.3 :	
(VI) [cycle dioxanne : H_3C, CH_3, O, O, CH_3]	16 (isomère A) ; 6 (isomère B)
Produits volatils non identifiés.................	4
Produits à haut point d'ébullition non identifiés..	4

(*) Par rapport aux produits distillés.

Le seul alcool éthylénique isolable est le pentène-1 ol-4 (V); contrairement aux résultats de Kyriakydès, le pentène-2 ol-4 (IV) ne se forme pas.

Le *triméthyl*-2.4.6 *dioxanne*-1.3 (VI), qui constitue 22 % des produits de la déshydratation, n'avait pas encore été décrit. La réaction du pentanediol-2.4, avec le paraldéhyde en présence de H_2SO_4 concentré, nous a permis d'en réaliser la synthèse directe avec un rendement satisfaisant : 75 %.

Cet hétérocycle dioxannique présente une particularité qui n'avait, à notre connaissance, jamais été signalée pour des composés de ce type : il est constitué par un mélange de deux isomères de configuration, A et B, que plusieurs rectifications nous ont permis de séparer dans un état de pureté contrôlée par chromatographie en phase gazeuse.

Isomère A (VI) : $É_{20}$ 35°; d_4^{25} 0,902; n_D^{25} 1,4119; Rdt 49,5 %. R. M. calculée 35,61; observée 36,33. Analyse : $C_7H_{14}O_2$, calculé %, C 64,58; H 10,84; trouvé %, C 64,76; H 10,76.

Isomère B (VI) : $É_{20}$ 43°; d_4^{25} 0,924; n_D^{25} 1,4173; Rdt 25,5 %. R. M. calculée 35,61; observée 35,06. Analyse : $C_7H_{14}O_2$, calculé %, C 64,58; H 10,84; trouvé %, C 64,69; H 10,78.

L'isomérie ainsi mise en évidence peut, à notre avis, s'expliquer de la manière suivante : considérons le plan formé par les deux atomes d'oxygène et les deux atomes de carbone en 4 et 6, sans tenir compte de la conformation absolue du cycle. Chacun des trois substituants méthyles peut se trouver, soit au-dessous de ce plan, dans une position que nous désignons par α, soit au-dessus, dans une position β. On peut alors envisager, *a priori*, quatre isomères de configuration, qu'on distinguera en indiquant successivement les orientations des groupes CH_3 en 2, 4 et 6 :

— les isomères α, α, α et β, α, α qui ne doivent présenter aucune activité optique, car ils proviennent de la réaction avec l'éthanal du méso-pentanediol-2.4 inactif par constitution;

— les isomères α, α, β et α, β, α, provenant de la réaction avec l'éthanal des deux énantiomorphes du diol. Doués de pouvoir rotatoire, ils constituent normalement un mélange racémique.

Nous avons vérifié que les formes A et B isolées sont optiquement inactives. Le mélange racémique est très vraisemblablement à éliminer, car il a été démontré en 1961 ([9]) que le pentanediol-2.4, résultant de l'hydrogénation catalytique de l'acétylacétone, est constitué presque uniquement de méso-diol et ne contient pas plus de 2 % de forme racémique.

Dans ces conditions, l'hypothèse la plus plausible est que les isomères A et B que nous avons réussi à isoler correspondent aux positions α, α, α et α, α, β des substituants méthyles sur les carbones 2, 4 et 6.

Nous développerons ailleurs les arguments qui militent en faveur de cette interprétation. Remarquons simplement que, si elle est exacte, le phénomène d'isomérie devrait disparaître lorsque le carbone 2 porte deux substituants identiques, par exemple deux groupes méthyles. C'est bien ce que nous avons observé en faisant réagir le pentanediol-2.4 avec l'acétone au lieu de l'éthanal, ce qui nous a conduits à la synthèse du *tétraméthyl*-2.2.4.6 *dioxanne*-1.3, composé nouveau qui fournit un seul pic chromatographique parfaitement symétrique :

CH_3 CH_3

O O

H_3C CH_3

(VII)

$É_{20}$ 42°; d_4^{25} 0,890; n_D^{25} 1,4152; Rdt 25 %. R. M. calculée 40,23; observée 40,61. Analyse : $C_8H_{16}O_2$, calculé %, C 66,62; H 11,18; trouvé %, C 66,39; H 11,25.

(*) Séance du 26 août 1963.

([1]) J. Priéto, *Doctorat de spécialité*, Toulouse, 1961.
([2]) P. Maroni, Y. Maroni-Barnaud et J. Priéto, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2170.
([3]) L. P. Kyriakydès, *J. Chem. Soc.*, 36, 1914, p. 994.
([4]) E. Grishkewitsch-Trochimowski, *Zh. fiz. Khim.*, 48, 1916, p. 897; *Chem. Zbl.*, 3, 1923, p. 773.
([5]) W. J. Hale, Brevet Américain; *Chem. Abstr.*, 42, 1948, p. 7785 *i*.
([6]) A. C. Zettlemoyer et W. C. Walker, Brevet Américain; *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 4707 *b*.
([7]) R. S. Rasmussen et R. Brattain, *J. Chem. Phys.*, 15, 1947, p. 131.
([8]) R. L. Franck, R. D. Emmick et R. S. Johnson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2313.
([9]) J. Dale, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 910.

(*Faculté des Sciences de Toulouse.*)

BOTANIQUE. — *Interprétation de la cloison supplémentaire et de la disposition des placentas dans la capsule du* Datura Stramonium *L.* (*Solanacées*). Note de M. **Gérard Raud**, présentée par M. Raoul Combes.

L'étude du « squelette » vasculaire dégagé des parenchymes, et de la série des coupes transversales à la capsule, conduit à interpréter la structure des cloisons et la position des placentas comme résultant d'un enroulement progressif des bords carpellaires placentifères, de plus en plus accentué vers le bas des loges.

Des opinions divergentes ont été formulées par les auteurs au sujet de la capsule du *Datura Stramonium* : origine axiale des diverses pièces selon Satina et Blakeslee [1], origine foliaire des mêmes pièces selon Murray [2], placentation des Solanacées considérée comme « coalescence des placentas pariétaux » selon Emberger [3], capsule à laquelle ne saurait s'appliquer la placentation axile classiquement admise; il nous a donc paru intéressant de revoir la structure de ce fruit, notamment par une technique nouvelle, en dégageant des parenchymes le « squelette » vasculaire des valves et des cloisons, puis par une série de coupes faisant ressortir la disposition relative, aux divers niveaux, des loges, des cloisons et des placentas. Les résultats essentiels sont rapportés ci-dessous.

La capsule du *Datura* s'ouvre par quatre valves; la cavité ovarienne est divisée par deux cloisons perpendiculaires, en quatre loges séminifères, le quart supérieur étant cependant biloculaire. A maturité, les valves

Explication des figures.

Fig. 1. — Capsule déhiscente de *Datura* permettant d'observer les quatre valves et, au centre, le complexe septo-placentaire.

N. B. — Toutes les figures sont orientées de façon telle qu'un carpelle étant en bas, l'autre en haut, la cloison principale qui les sépare est horizontale.

Fig. 2. — Squelette vasculaire de la capsule, observé par la face inférieure, le réceptacle étant sectionné à la base des valves.

Fig. 3. — Coupe transversale au sommet d'une capsule immature, montrant les deux loges et la placentation axile.

Fig. 4. — Niveau un peu inférieur au précédent, présentant une dilatation et un début d'enroulement des lèvres placentifères.

Fig. 5. — Niveau moyen, la dualité de constitution de la cloison supplémentaire, vue de dessus, apparaît nettement.

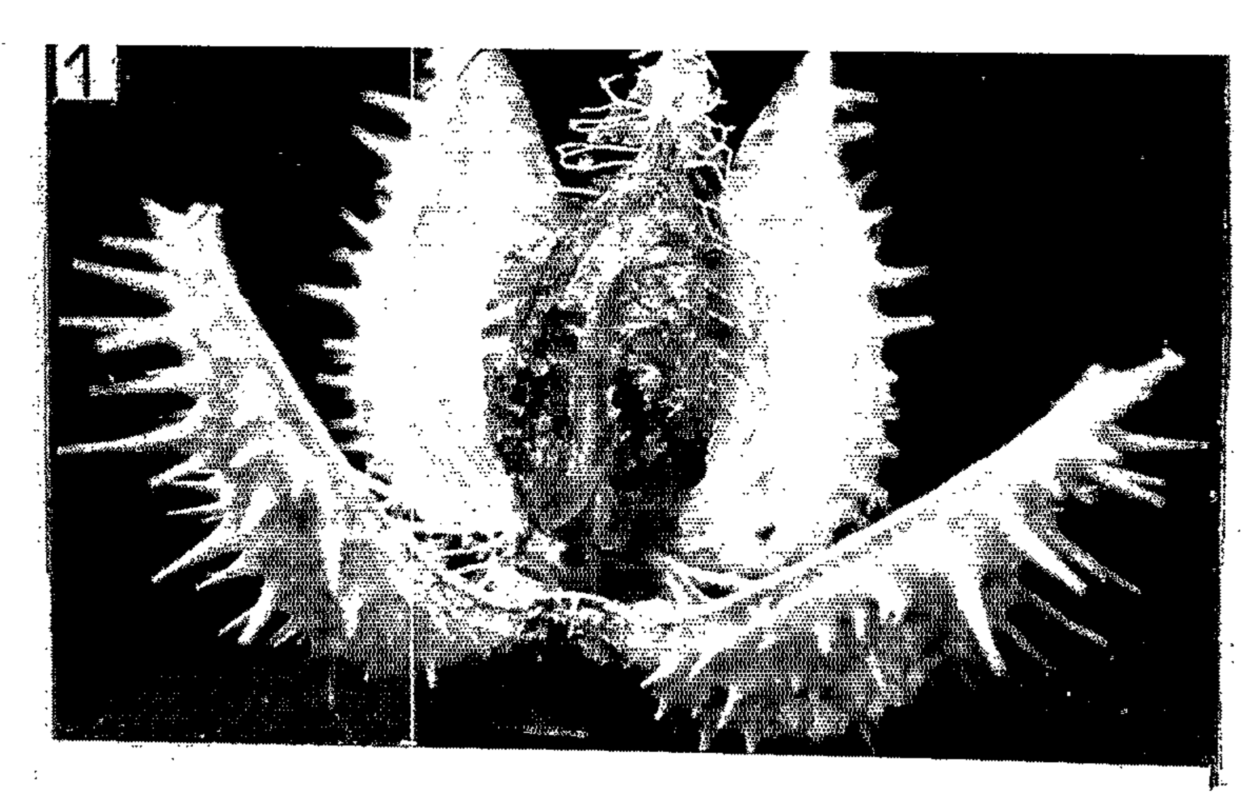
Fig. 6. — Au niveau immédiatement au-dessous du précédent, la cloison supplémentaire est vue sectionnée, et sa dualité ontogénique est masquée.

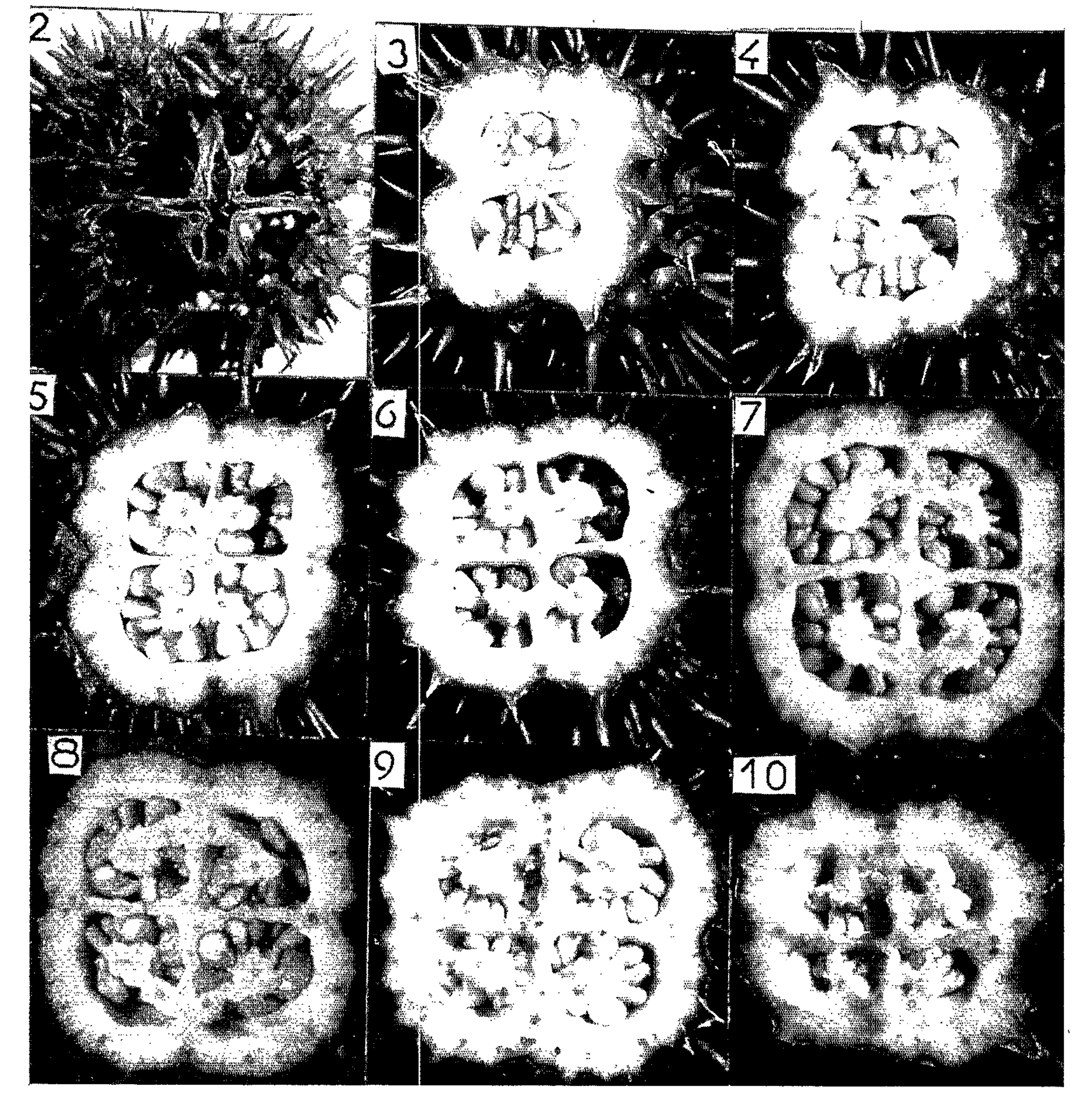
Fig. 7. — Les placentas se courbent et s'éloignent du centre.

Fig. 8. — A ce niveau inférieur, les placentas sont très rapprochés de la paroi dorsale du carpelle.

Fig. 9. — Niveau encore plus inférieur, les placentas paraissent dépendre des parois du carpelle.

Fig. 10. — Niveau tout à fait inférieur, position des placentas dans l'angle externe de chaque demi-loge.


1


2
3
4
5
6
7
8
9
10

s'écartent, laissant libre, au centre du fruit, le complexe septo-placentaire (*fig.* 1).

L'ovaire étant bi-carpellé, on désignera comme plan I celui de la cloison principale, intercarpellaire complète, et entièrement vascularisée; le plan II sera celui de la cloison supplémentaire, interrompue vers le sommet, et qui, dans la région moyenne du fruit, porte les placentas (en haut, ceux-ci rejoignent la cloison I). L'armature vasculaire de la cloison II dépasse à peine, vers l'extérieur, la ligne d'attache des placentas; au-delà, sa portion distale, parenchymateuse, est d'origine médio-valvaire.

Il faut noter le caractère autonome de l'ensemble de l'appareil conducteur du complexe septo-placentaire : un réseau aux multiples anastomoses, drainé par des cordons collecteurs latéraux ou axiaux propres à chacune des cloisons ainsi qu'aux placentas, se referme finalement sur deux troncs géminés. Ceux-ci représentent les soubassements horizontaux qui prolongent, après courbure à 90°, les doubles cordons périphériques de la cloison I (*fig.* 2). Nulle part on n'observe de contact *direct* entre cet ensemble et l'appareil conducteur du réceptacle, auquel cependant le système septo-placentaire ne peut manquer d'être physiologiquement relié; seuls deux étroits rameaux, au point de courbure des troncs horizontaux, assurent un raccord *indirectement*, par l'intermédiaire de certains des faisceaux qui joignent eux-mêmes les bases valvaires au réceptacle (*fig.* 2).

L'unité du complexe septo-placentaire se trouve ainsi soulignée par le rattachement en circuit fermé de tout son système conducteur à celui de la cloison intercarpellaire, et par là seulement à l'appareil vasculaire des bases valvaires, puis au réceptacle.

Une série de coupes transversales pratiquées du sommet à la base d'une capsule jeune (*fig.* 3 à 10) montre que la disposition des loges et des placentas varie, dans un même carpelle, selon les niveaux observés; de plus, à un même niveau, les deux carpelles ne sont pas nécessairement identiques, les deux unités morphologiques restant relativement indépendantes dans leur comportement quoique associées en un même pistil.

Récapitulons nos observations pour un carpelle donné :

1° à la partie supérieure du fruit, chaque carpelle est uniloculaire, présentant une placentation axile classique, avec un seul massif placentaire médian (*fig.* 3);

2° un peu plus bas, la masse placentaire s'écarte de la cloison I et tend à se diviser en deux portions, droite et gauche, comme par un enroulement plus accentué des lèvres placentifères qui s'affrontaient dans le plan médian, au niveau précédent (*fig.* 4);

3° au niveau moyen de la capsule, les placentas occupent deux positions symétriques, au milieu de la cloison II, et la dualité de constitution de celle-ci se montre nettement : sa partie profonde, vascularisée, corres-

pond aux bords carpellaires accolés et devenus perpendiculaires à la cloison I par suite de l'enroulement, tandis que la partie distale est une lame parenchymateuse accessoire (fausse cloison) (*fig.* 5 et 6);

4° plus bas, les placentas occupent des positions successives (*fig.* 7 à 10), qui ne semblent avoir été ni décrites ni interprétées jusqu'ici : d'abord plus proche de la paroi dorsale du carpelle, puis dépassant cette position jusqu'à s'insérer sur la paroi même, et finalement atteindre l'angle externe de la demi-loge. En même temps, on voit que cette portion basale de la cloison II est entièrement vascularisée, sans fausse cloison parenchymateuse. Une conclusion nous paraît s'imposer : ici, l'enroulement encore plus accentué, combiné à une extension de la partie basale de la feuille carpellaire (homologue de la marge basale d'une feuille végétative) entraîne le déplacement de l'insertion placentaire.

Chaque carpelle du *Datura* nous apparaît alors comme enroulé à la manière d'un cornet de papier, d'autant plus serré qu'on l'observe plus bas. La position la moins enroulée correspond à la placentation axile, vers le sommet du fruit, alors biloculaire. Au-dessous, les diverses variantes de la placentation dans l'ovaire quadriloculaire, traduisent un enroulement progressif, d'autant plus marqué qu'on se rapproche davantage de la base.

Ainsi donnons-nous une démonstration rigoureuse, au sujet du *Datura*, de l'hypothèse que Troll envisageait (4) pour d'autres fruits.

(1) S. SATINA et A. F. BLAKESLEE, *Amer. J. Bot.*, 30, 1943, p. 453-462.
(2) M. A. MURRAY, *Bot. Gaz. U. S. A.*, 107, 1945, p. 243-260.
(3) L. EMBERGER, Traité de Botanique, Masson, Paris, 1960.
(4) W. TROLL, *Planta*, 6, 1928, p. 255-276.

(*Laboratoires de Botanique du S. P. C. N., Faculté des Sciences, 12, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Modifications de l'assortiment chromosomique chez des larves hypomorphes du Triton* Pleurodeles Waltlii *Michah., obtenues par transplantation de noyaux.* Note (*) de MM. **Louis Gallien, Bertrand Picheral** et **Jean-Claude Lacroix**, transmise par M. Robert Courrier.

A la suite de transplantations nucléaires dans l'œuf du Pleurodèle, il a été décelé la présence d'aberrations chromosomiques : trisomie double, fragments chromosomiques avec ou sans centromère, chromosomes dicentriques.

Dans une première série d'expériences de transplantation de noyaux triploïdes chez le Pleurodèle, nous avons signalé que, dans quelques cas, un caryotype nouveau se trouvait constitué ([1]). Cette observation a été le point de départ d'une recherche systématique des anomalies induites par transplantation de noyau.

Nous avons analysé les figures mitotiques de larves obtenues selon des modalités différentes de transplantation : noyaux diploïdes de blastomères végétatifs (blastula) ou endodermiques (gastrula, neurula âgée), noyaux triploïdes prélevés dans des blastulas ou des gastrulas issues d'œufs soumis à un choc thermique (+ 1°/+ 2° pendant 10 h) ([2]). Ces noyaux diploïdes ou triploïdes ont été transplantés dans des œufs vierges, dont les uns ont été soumis à une irradiation ultraviolette pendant 2 mn pour détruire le pronucleus femelle ([3]), les autres n'ayant pas subi cette irradiation. La transplantation est effectuée entre 30 mn et 5 h après le moment de l'activation. Le premier clivage se manifestant sensiblement à 5 h 30 mn, on couvre ainsi la période correspondant aux phases de la fécondation normale ([4]). Les préparations chromosomiques ont été effectuées selon la méthode de coloration à l'orcéine associée à un écrasement sur lame et après prétraitement à la colchicine ([5]).

Nous avons analysé le stock chromosomique de 58 larves ayant atteint les stades voisins de l'éclosion (stade 30/34 de la table chronologique de Gallien et Durocher) ([6]). Treize des 58 larves présentaient des modifications des caryotypes euploïdes : elles étaient toutes hypomorphes.

L'analyse des préparations a permis de déceler les anomalies suivantes :

— Aneuploïdie (trisomie);

— Cassures et remaniements de chromosomes se traduisant par la présence de fragments chromosomiques pourvus ou non de centromères, et par des éléments dicentriques.

Nous retenons ici quelques cas caractérisant au mieux les principaux types d'aberrations. Le caryotype du Pleurodèle est $2n = 24$. La figure 1 représentant le caryotype d'un individu haploïde ($n = 12$), permet une comparaison facile entre les chromosomes du stock de base et les aberrations observées.

Larve 304 A : Transplantation du noyau d'une cellule endodermique de neurula âgée (stade 20), dans un œuf vierge traité au rayonnement ultraviolet. Les 14 mitoses analysables possèdent 26 chromosomes. Pour les six caryotypes établis avec certitude, une double trisomie a été décelée (*fig.* 2). Il faut distinguer ce premier type, où les chromosomes conservent leur intégrité et où seul leur nombre est modifié, des cas suivants dans lesquels les aberrations modifient l'aspect normal des chromosomes.

Larve 126 A 5 : A partir d'un œuf soumis à un choc thermique, un noyau triploïde $3n$, prélevé au stade gastrula (stade 8 *b*) est implanté dans un œuf vierge traité au rayonnement ultraviolet. L'assortiment chromosomique varie selon les mitoses observées. Chez cet individu qui est fondamentalement triploïde, trois anomalies principales ont été décelées. Elles peuvent se trouver réunies dans la même figure mitotique (*fig.* 3 et 5) : fragment acentrique (*fig.* 5 *a*), fragment chromosomique pourvu d'un centromère (*fig.* 5 *b*), élément dicentrique (*fig.* 5 *c*).

Larve 504 B : Noyau gastruléen (stade 8 *b*), diploïde, transplanté dans un œuf vierge traité aux ultraviolets. Le noyau injecté a donné naissance, dans ce cas, par un mécanisme déjà signalé [7] à un germe de constitution tétraploïde ($4n = 48$). Parmi les anomalies rencontrées dans les mitoses analysées, on peut relever, d'une part un élément dicentrique, d'autre part un chromosome ayant subi d'importantes délétions et dont la taille est inférieure au plus petit élément du caryotype normal (*fig.* 4 et 8).

Pour l'ensemble des larves présentant ces aberrations chromosomiques du caryotype, il convient de noter que des variations sont observables selon les mitoses analysées. Cependant, pour les aberrations types, l'anomalie décelée est très généralisée. Ainsi l'animal 206 A, diploïde, présente un élément dicentrique (*fig.* 6), dans 30 mitoses sur les 32 analysables. Chez l'animal 307, le même fragment est présent dans les 20 mitoses analysées. Il s'agit d'un individu tétraploïde, dans lequel l'aberration coïncide avec l'absence de l'un des quatre chromosomes XII, élément le plus petit du caryotype normal (*fig.* 7).

Explications des figures.

Plaques prométaphasiques et chromosomes aberrants chez le Pleurodèle.

Fig. 1. — Caryotype haploïde montrant les 12 chromosomes fondamentaux du Pleurodèle.

Fig. 2. — Caryotype à 26 chromosomes de l'individu 304 A, présentant une trisomie double (flèches).

Fig. 3. — Caryotype de l'individu 126 A 5. Les chromosomes aberrants sont signalés par des flèches.

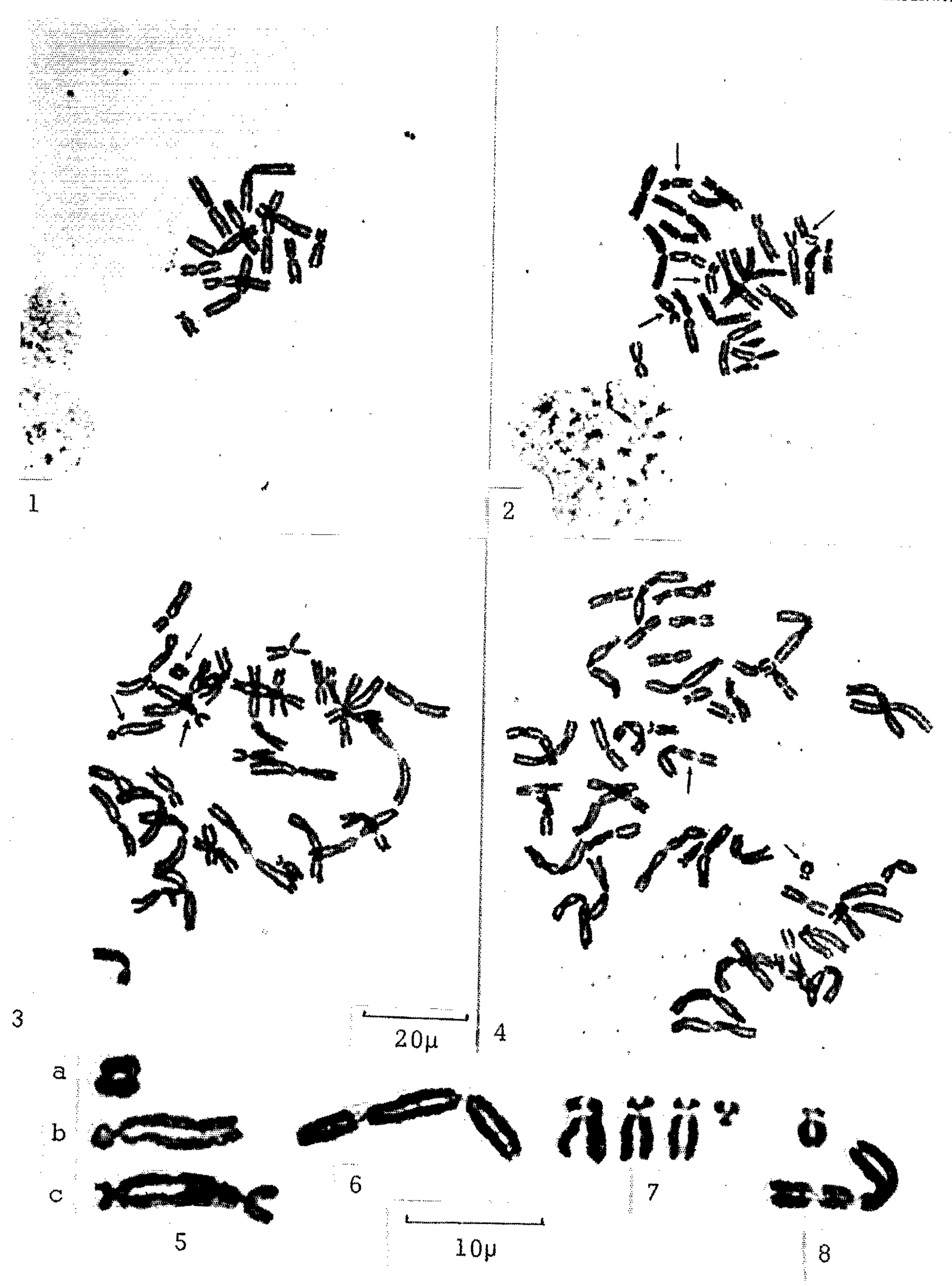
Fig. 4. — Caryotype de l'individu 504 B.

Fig. 5. — Chromosomes aberrants de l'individu 126 A 5. Comparer avec la figure 3.

Fig. 6. — Chromosomes dicentriques de l'individu 206 A.

Fig. 7. — Individu 307 : groupe des chromosomes (XII) et élément aberrant du caryotype.

Fig. 8. — Chromosomes aberrants de l'individu 504 B. Comparer avec la figure 4.


1
2
3
20μ
4
a
b
c
5
6
7
10μ
8

Il convient de rapprocher le cas de trisomie double obtenu expérimentalement chez le Pleurodèle, de la trisomie décelée dans l'étude du mongolisme [(8), (9), (10)]. Par ailleurs, il est frappant de constater que les aberrations structurales chromosomiques observées dans les expériences rapportées ici, sont semblables à celles mises en évidence chez les embryons hypomorphes de Pleurodèle, après traitement des œufs par un rayonnement γ (11).

Remarquons enfin que chez les Amphibiens, des aberrations chromosomiques comparables ont été obtenues à la suite d'interventions où les relations nucléo-cytoplasmatiques ont été expérimentalement modifiées [(12), (13), (14)]. Beetschen (15), Witschi et Laguens (16) signalent que l'hypermaturité des œufs peut être associée à des perturbations du caryotype.

(*) Séance du 12 août 1963.

(1) L. GALLIEN, B. PICHERAL et J.-CL. LACROIX, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2232.
(2) L. GALLIEN, *J. Embr. Exp. Morph.*, 7, 1959, p. 380-393.
(3) J. SIGNORET et B. PICHERAL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1150.
(4) M. LABROUSSE, *Bull. Soc. Zool. France*, 84, 1959, p. 493-498.
(5) H. G. CALLAN et L. LLYOD, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, B, 243, 1960, p. 135-219.
(6) L. GALLIEN et M. DUROCHER, *Bull. Biol. France et Belgique*, 91, 1957, p. 97-114.
(7) R. BRIGGS et T. J. KING, *J. Morph.*, 100, 1957, p. 269-312.
(8) R. TURPIN, *Sem. Hôp. Paris*, 20, 1931, p. 630-640.
(9) J. LEJEUNE, M. GAUTIER et R. TURPIN, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1721.
(10) J. LEJEUNE, R. TURPIN et M. GAUTIER, *Ann. Génét.*, 2, 1959, p. 41-49.
(11) L. GALLIEN, M. LABROUSSE et J. CL. LACROIX, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5413.
(12) R. BRIGGS, T. KING et M. DI BERARDINO, *Symp. on Germ Cells and Dev.*; *Inst. Int. Emb.*, 1960, p. 441-477.
(13) S. HENNEN, *Developmental Biology*, 6, 1963, p. 133-183.
(14) L. MARKET et USPRUNG, *Developmental Biology*, 7, 1963, p. 560-577.
(15) J. CL. BEETSCHEN, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2541.
(16) E. WITSCHI et R. LAGUENS, *Developmental Biology*, 7, p. 605-616.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences de Paris.*)

BIOPHYSIQUE. — *Résonance piézoélectrique des acides nucléiques et de leurs constituants.* Note (*) de MM. **Marcel Read** et **Jules Duchesne**, présentée par M. Jean Lecomte.

On décrit les spectres de résonance piézoélectrique observés entre 20 et 30 MHz chez la cytisine, l'acide cytidylique, le DNA de thymus de veau et le RNA d'*Escherichia Coli.* La mesure du déplacement en fréquence de certaines raies par rapport à la température permet une estimation des coefficients d'expansion thermique dont les valeurs, particulièrement faibles chez les acides nucléiques, sont discutées. On infère en outre que ces dernières substances doivent être de bons conducteurs thermiques.

Dès 1955, une nouvelle méthode, de grande sensibilité, susceptible de détecter les phénomènes de résonance piézoélectrique était développée dans notre laboratoire ([1]). L'appareillage se trouvait constitué essentiellement par le circuit LC d'un oscillateur fonctionnant en super-réaction, comme c'est le cas dans la technique de la résonance nucléaire quadripolaire ([2]). De cette façon, l'échantillon à étudier pouvait être placé dans le champ électrique alternatif d'un condensateur mis en parallèle avec le condensateur d'accord du circuit. Dans ces conditions, en faisant varier de manière continue la fréquence de l'oscillateur dans un domaine compris entre 20 et 30 MHz, il a été possible de mettre en évidence des raies de résonance, notamment dans le cas de l'acide désoxyribonucléique de levure et de l'acide ribonucléique de *Escherichia Coli* [([1]), ([3])].

La recherche actuelle avait pour but de tenter de confirmer et d'étendre les résultats préliminaires obtenus par l'examen des spectres de résonance des bases et des nucléotides des acides désoxyribonucléiques, ainsi que de ceux de certains DNA et RNA. Il est à noter qu'en ce qui concerne les DNA, des mesures directes, effectuées par Polonsky, Douzou et Sadron, sont en accord avec nos expériences initiales ([4]). Toutefois, parmi les quatre bases puriques et pyrimidiques soumises à l'observation, seule la cytosine a présenté des raies de résonance piézoélectrique dans la région étudiée.

En ce qui concerne les nucléotides, les essais ont porté sur les acides adénylique, guanylique et cytidylique. Cependant, dans cette série également, seule la dernière substance a présenté des résonances dans le domaine en cause. Enfin, des essais ont été effectués sur toute une série de DNA de thymus de veau de provenances différentes et, seul, celui fourni par la firme L. Light de Londres, nous a donné des résultats positifs. Le poids moléculaire de cette substance a été estimé à 50 000 et son coefficient d'extinction rapporté à 1 at-g de phosphore et mesuré à 260 mμ était de 9 650.

Quant au RNA qui a donné également lieu à des raies de résonance, il s'agissait d'un échantillon de *Escherichia Coli.* Toutes les expériences ont été effectuées à la température de 20°C, et les échantillons étaient en

contact avec l'atmosphère, sauf dans le cas du DNA de thymus de veau, où l'on a vérifié qu'un vide d'environ 10^{-5} mm de mercure ne modifiait pratiquement pas le spectre observé. Toutes les substances en cause ont été étudiées sous forme de poudre. Le tableau I résume l'ensemble des fréquences observées.

TABLEAU I.

Substances.	Fréquences observées (MHz).				Fréquences de découpage (kHz).
Cytosine	26,24	26,67	26,83	26,97	42
Acide cytidylique	27,28	27,61	–	–	39
DNA de thymus de veau	~20	28,30	–	–	40
RNA de *Escherichia Coli*	28,50	~30	–	–	40

Il est à noter que, dans le cas de la cytosine et de l'acide cytidylique, les spectres se présentent comme des multiplets de quatre raies et deux raies respectivement, les raies restantes correspondant aux harmoniques dues à la super-réaction. La largeur des raies est comprise entre 30 et 40 kHz.

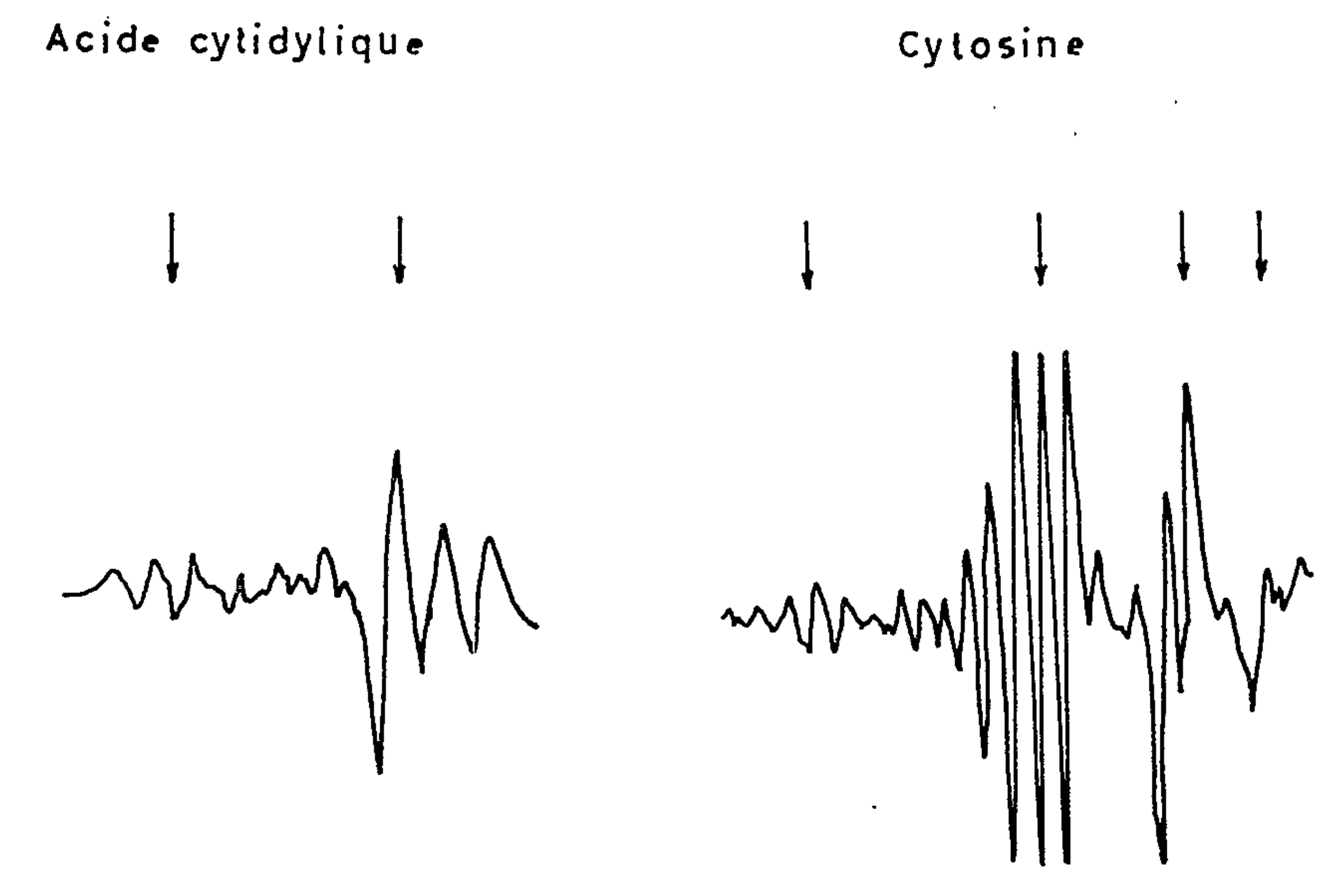


Fig. 1.

La figure 1 représente les spectres de ces deux substances. Par contre, le DNA de thymus de veau et le RNA d'*Escherichia Coli* donnent chacun deux raies dont une est représentée dans la figure 2.

On a établi, d'autre part [1], que le déplacement en fréquence des raies piézoélectriques, par rapport à la température, est donné par la relation ci-après :

$$\Delta = \frac{1}{\nu}\frac{d\nu}{dT} = \alpha\gamma,$$

où α est le coefficient d'expansion thermique et γ, la constante de Grüneisen.

Le tableau II fournit les Δ mesurés pour chacune des substances aux fréquences indiquées.

TABLEAU II.

Substances.	ν (MHz).	Δ (20°C).
Cytosine	26,24	185.10^{-6}
Acide cytidylique	27,61	156 »
DNA de thymus de veau	28,30	49 »
RNA de *Escherichia Coli*	28,50	16 »

On constate que le DNA et le RNA présentent des coefficients d'expansion thermique relativement faibles, si l'on suppose invariante dans la série la constante de Grüneisen. Ces coefficients se comparent d'ailleurs à ceux du quartz et des métaux, tels que le platine et le fer, pour lesquels Δ

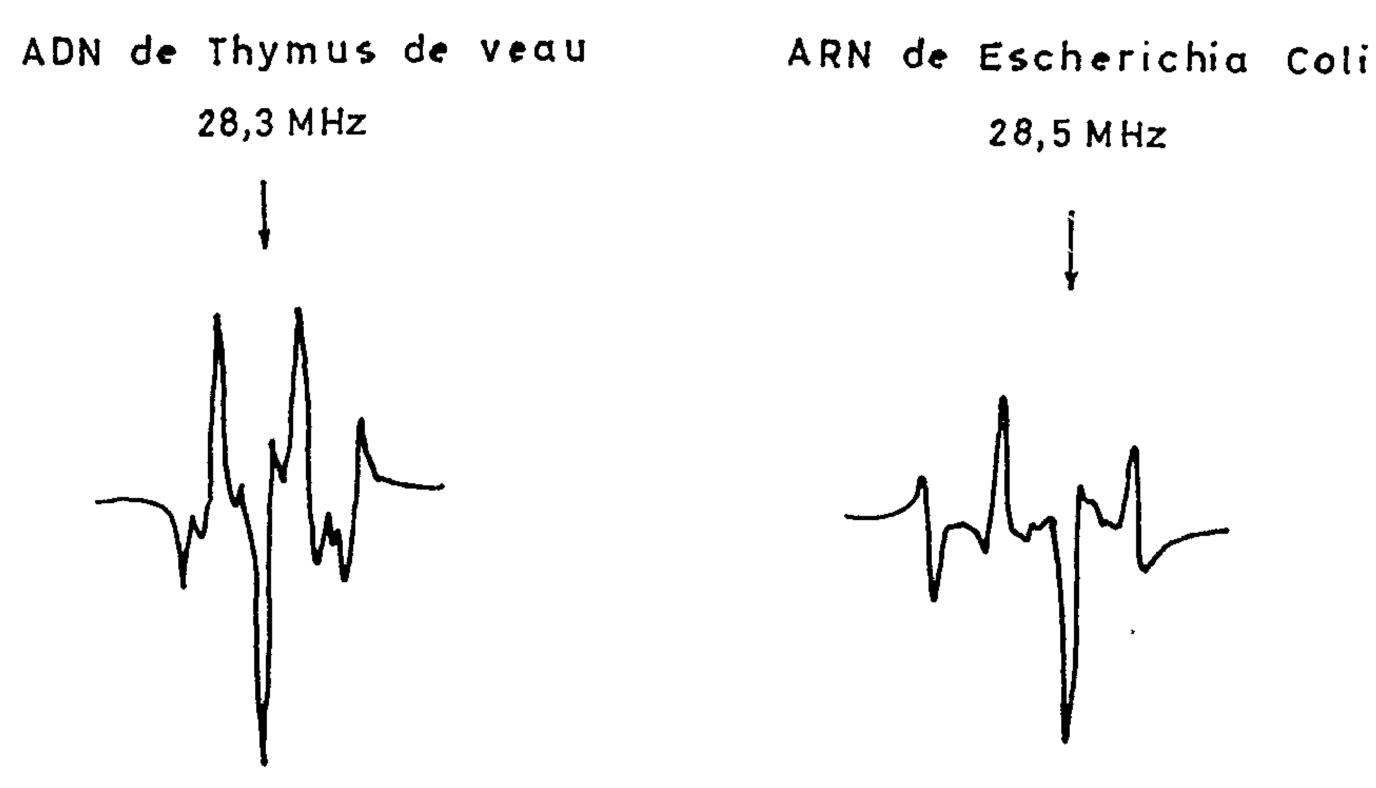


Fig. 2.

est environ égal à 5.10^{-5}, ainsi que nous l'avons déjà indiqué ailleurs [(1), (3)], en sorte qu'il semble possible d'affirmer aujourd'hui que la dilatabilité de ces biomolécules est absolument faible et probablement inférieure, de manière notable, à celle qui caractérise leurs constituants pris séparément.

Comme on a établi, d'autre part, que la conductivité thermique dans un isolant varie comme l'inverse du produit de α et γ (5), c'est-à-dire de Δ, il est à présumer, en outre, que les acides nucléiques doivent être de bons conducteurs thermiques.

En conclusion, si l'on ne peut à l'heure actuelle affirmer que la piézoélectricité est une propriété générale des acides nucléiques, il semble cependant qu'on ait des indices suffisants pour entreprendre une investigation systématique de cette question, par l'extension des observations dans un domaine plus étendu du spectre des radiofréquences et par l'étude de l'intensité de l'effet.

Quant aux propriétés d'expansion thermique et de conductivité thermique que les résultats actuels laissent présager comme très spécifiques,

il y aurait lieu de les étudier par des méthodes directes, pour vérifier la validité des conclusions de la méthode utilisée ici. Il paraît prématuré d'anticiper sur les conséquences biologiques, éventuellement fort importantes, de ces résultats avant qu'on ait pu les soumettre à une analyse approfondie que cette étude préliminaire ne pouvait rechercher. Le cas des protéines serait aussi à considérer.

(*) Séance du 26 août 1963.

(1) J. DUCHESNE et A. MONFILS, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 41, 1955, p. 165; *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 762; *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 749.

(2) H. G. DEHMELT et H. KRÜGER, *Z. Phys.*, 129, 1951, p. 401.

(3) J. DUCHESNE, J. DEPIREUX, A. BERTINCHAMPS, N. CORNET et J. M. VAN DER KAA, *Nature* (London), 188, 1960, p. 405; J. DUCHESNE, *Horizons in Biochemistry*, Academic Press, New York, 1962, p. 335.

(4) J. POLONSKY, P. DOUZOU et C. SADRON, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3414.

(5) J. S. DUGDALE et D. K. C. MAC DONALD, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 1751.

(*Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège,*
Cointe-Sclessin, Belgique.)

BIOCHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les flavonoïdes des fleurs du* Retama rætam *Webb. et Berth. Isolement d'une isoflavone identifiée au génistoside.* Note de MM. **René-Raymond Paris** et **Guy Faugeras**, présentée par M. René Souèges.

Des fleurs du *Retama rætam* a été isolé un hétéroside flavonique fournissant, par hydrolyse acide, du glucose et une génine de nature isoflavonique, le génistéol. Ce corps a pu être identifié au génistoside du *Genista tinctoria* L.

Dans le cadre de recherches concernant les dérivés flavoniques des Légumineuses, nous avons déjà étudié de nombreuses espèces. Plusieurs appartiennent à la tribu des Génistées, en particulier les *Sarothamnus scoparius* Koch, *Ulex europæus* L., *Cytisus Laburnum* L. et *Cytisus sessilifolius* L. ([2]).

Le présent travail concerne une espèce exotique de la même tribu : le R'tem du Sahara septentrional : *Retama rætam* Webb. et Berth. (= *Genista rætam* Forsk.) dont nous avons d'ailleurs étudié les alcaloïdes ([1]).

Des essais préliminaires ayant montré la présence de dérivés flavoniques, nous avons tenté leur extraction à partir des fleurs.

La méthode utilisée est semblable à celle qui nous a déjà servi pour l'extraction de nombreux flavonosides. Un lot de fleurs sèches (poids : 210 g) est traité, au méthanol bouillant (cinq fois le poids de la plante) sous réfrigérant à reflux, pendant 1 h. Après filtration de la liqueur, les fleurs sont séchées puis broyées; la poudre est de nouveau épuisée par le méthanol bouillant pendant 1 h. Les extraits sont réunis et concentrés sous pression réduite jusqu'à élimination presque totale de l'alcool. Sur le résidu on ajoute alors 200 ml d'eau distillée bouillante. Après refroidissement, il apparaît un précipité vert brun qui est éliminé par filtration. (Ce précipité d'aspect cireux présente une réaction de Liebermann fortement positive.) Le filtrat est dégraissé à l'éther, puis placé sous une couche du même solvant au réfrigérateur.

Après deux semaines environ, on constate l'apparition d'un dépôt beige rosé qui s'accroît pendant quelques jours. Ce précipité pulvérulent est recueilli par centrifugation, lavé à l'eau et séché (poids : 0,55 g, soit un rendement de 0,27 %). La chromatographie sur papier de ce produit amorphe montre qu'il s'agit d'un mélange de plusieurs flavonoïdes et les réactions chimiques confirment cette détermination; il apparaît notamment en présence de magnésium en milieu chlorhydrique une coloration rose (réaction de la cyanidine) de faible intensité.

Ce précipité brut est ensuite purifié par deux recristallisations successives dans l'alcool à 30° (un grand volume de solvant est nécessaire). On obtient alors de fins cristaux qui sont séchés (poids : 0,45 g).

Le corps ainsi isolé se présente sous l'aspect d'une poudre blanc crème inodore et insipide, ayant au microscope un aspect cristallisé en forme d'aiguilles. Le point de fusion instantané est de 265° (bloc Maquenne). $[\alpha]_D$ (1 % dans la pyridine) — 25°.

Cette substance est insoluble dans l'eau froide; peu soluble dans l'eau chaude, l'alcool à 30°, soluble dans le méthanol et l'éthanol, très soluble dans la pyridine.

A 110° sous pression de 20 mm de mercure, la perte en eau est de 4,18 %. Le spectre ultraviolet établi sur une solution au 1/150 000 dans l'alcool à 95° présente un maximum à 2 625 Å un point d'inflexion à 3 300 Å et un minimum à 2 300 Å.

En chromatographie ascendante sur papier d'Arches n° 302, le R_f est de 0,70 avec le butanol acétique (mélange de Partridge) et de 0,55 avec l'acide acétique à 15 %.

Les réactions chimiques de ce corps sont celles des flavonoïdes du groupe des isoflavones : coloration jaune pâle en présence d'alcalis et jaune vif fluorescente par l'acide sulfurique concentré; en solution dans l'alcool à 60°, coloration d'abord rouge vineux par addition de chlorure ferrique à 1 %, virant ensuite au rouge vif avec quelques gouttes de carbonate de sodium à 10 %. La réaction de la cyanidine est négative, ce qui permet de confirmer la présence d'autres dérivés flavoniques dans le précipité brut initial pour lequel cette réaction était positive.

L'hydrolyse acide effectuée dans les conditions habituellement employées pour les hétérosides flavoniques (4 h au bain-marie dans l'acide sulfurique normal) conduit à une liqueur faiblement réductrice dans laquelle il est possible de caractériser, après chromatographie sur papier, le glucose. En augmentant la durée de l'expérience ou la concentration de l'acide, de nouvelles fractions de ce sucre peuvent être libérées. L'hydrolyse a été finalement conduite dans le mélange acide acétique cristallisable + acide sulfurique 2 N pendant 4 h. Par refroidissement, la liqueur laisse précipiter la génine sous forme d'aiguilles beiges (Rdt environ 60 %).

Cette génine est recristallisée dans l'alcool à 60°. Elle se présente alors sous forme d'une poudre cristalline en aiguilles blanc jaunâtre de F. 293°. Le spectre ultraviolet de ce corps (en solution au 1/200 000 dans l'alcool à 95°) possède des caractéristiques très voisines de celles de l'hétéroside : maximum à 2 630 Å, point d'inflexion à 3 300 Å, minimum à 2 300 Å.

La substance isolée apparaît donc comme un glucoside d'isoflavone. La proportion de génine obtenue après hydrolyse indique la présence d'une seule molécule de glucose, et la difficulté de l'hydrolyse est en faveur d'une liaison hétérosidique au niveau du carbone en 7 du noyau chromone.

L'ensemble des caractéristiques physicochimiques rapproche ce corps du génistoside avec lequel il nous a paru intéressant de le comparer, grâce à un témoin préparé à partir du *Genista tinctoria* L.

Le mélange des deux substances n'entraîne aucun abaissement du point de fusion, les spectres ultraviolets établis dans les mêmes conditions sont rigoureusement superposables et les R_f en chromatographie sont identiques. D'autre part, l'hydrolyse présente les mêmes difficultés et les génines obtenues dans chaque cas se montrent en tous points semblables, en particulier par leur point de fusion, leurs spectres ultraviolet et infrarouge.

Tous ces caractères permettent d'affirmer que l'hétéroside retiré des fleurs du *Retama rætam* est identique au génistoside du *Genista tinctoria*.

(1) G. Faugeras, R. Paris et M. H. Meyruey, *Ann. pharm. franç.*, 20, 1962, p. 768.
(2) R. Paris et A. Stambouli, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1031.

(*Laboratoire de Matière médicale, Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Mise en évidence des activités estérasiques dans différentes fractions du foie de Rat normal après électrophorèse et analyse immunoélectrophorétique.* Note de MM. **Marc Stanislawski**, **José Uriel** et **Pierre Grabar**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Une étude comparative des activités estérasiques envers le β-naphthylacétate, l'acétylphénylalanine β-naphthylester et l'acétylthiocholine de deux fractions du foie de Rat normal a été faite par les techniques d'électrophorèse et d'analyse immunoélectrophorétiques en agarose. Ces estérases semblent posséder une spécificité d'organe et être distinctes des estérases sériques.

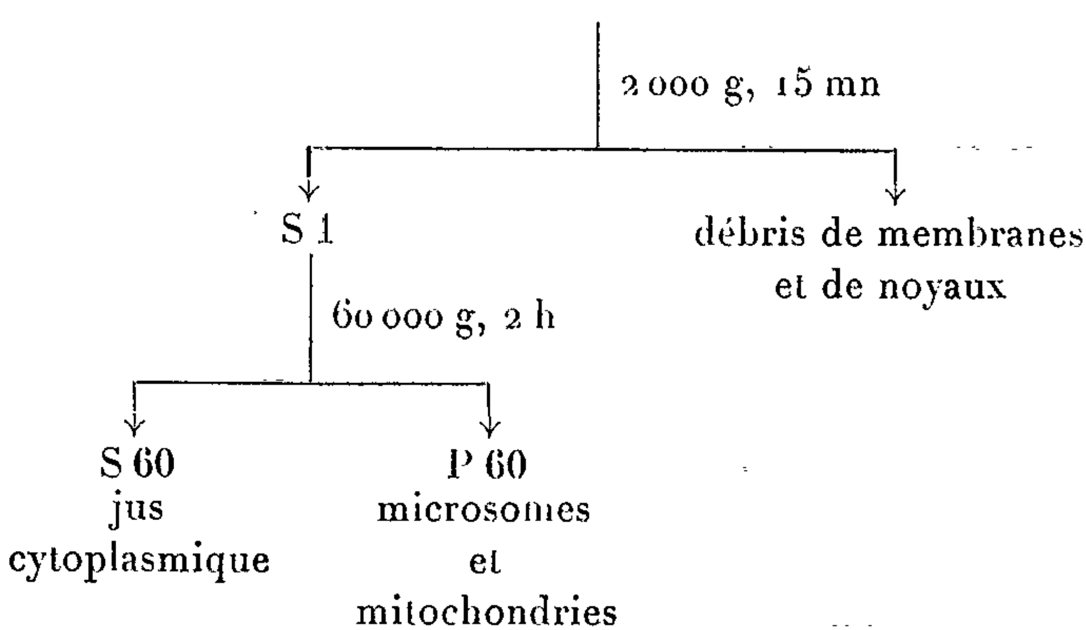
La présence d'une activité estérasique dans des extraits de foie de Rat est connue ([1]), mais il n'existe aucune donnée sur la spécificité vis-à-vis de différents substrats estérasiques ni sur le nombre d'enzymes impliquées dans l'activité observée.

Nous avons essayé d'éclaircir ce problème à l'aide de l'électrophorèse (E) et de l'analyse immunoélectrophorétique (AIE) en agarose.

Des rats de souche Wistar ont été perfusés sous anesthésie, avec une solution physiologique déjà employée ([2]). Le foie a été ensuite prélevé et homogénéisé dans un tampon phosphate refroidi à $\sim +5^{o}C$ (KH_2PO_4-K_2HPO_4, 0,01 M + NaCl, 0,1 M; pH 7,3). L'homogénat total a été soumis à une série de centrifugations différentielles (*voir* tableau I). On obtient ainsi deux fractions : S 60 et P 60. La fraction S 60 a été immédiatement dialysée contre l'eau déminéralisée et lyophilisée. La fraction P 60 a été solubilisée dans une solution de 0,5 % de désoxycholate de soude dans un tampon TRIS 0,05 M, pH 9,4, dialysée et lyophilisée comme pour la fraction S 60. On obtient ainsi une dissolution presque totale des organelles.

Tableau I.

Homogénat total
(dans KH_2PO_4-K_2HPO_4, Na Cl; pH 7,3).



Ce sont ces deux fractions ainsi que le sérum normal de Rat (SNR) qui ont été soumis à des analyses électrophorétiques (E) et immuno électrophorétiques (AIE) ([3]).

Nous avons utilisé comme support de migration le gel d'agarose (agarose 0,8 % dans un tampon véronal 0,025 M, pH 8,2) [4]. Les électrophorèses ont été faites dans une chambre froide (∼+ 5°C) durant 1 h 45 mn; avec une chute de potentiel de 6 V/cm.

Les antisérums utilisés pour l'AIE ont été préparés par hyperimmunisation des lapins avec les fractions S 60 et P 60 respectivement. Ils ont été épuisés par le SNR. Un antisérum de lapin anti-SNR nous a été fourni par le Docteur G. Hermann.

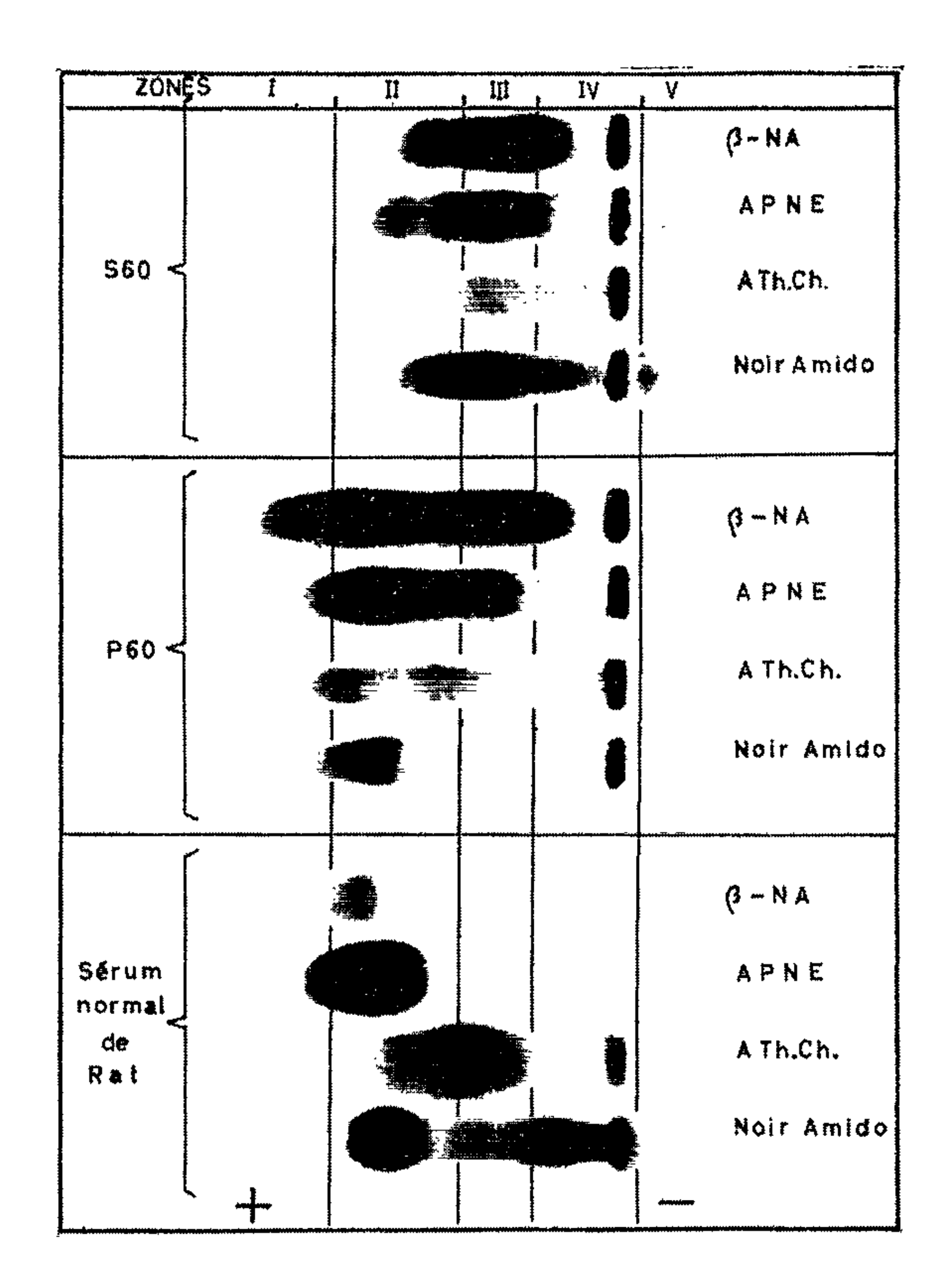


Fig. 1. — Activité estérasique du jus cytoplasmique (S 60) et des microsomes et mitochondries (P 60) du foie normal de Rat démontrée par électrophorèse simple en agarose.

La caractérisation des activités estérasiques après E et AIE a été faite avec les substrats suivants : *a*. le β-naphthylacétate (β-*n*-A); *b*. l'acétylphénylalanine β-naphthylester (APNE); *c*. l'acétylthiocholine (A. Th. Ch.) [[5], [6]].

Les résultats obtenus après E et AIE sont rassemblés dans les figures 1 et 2, et dans le tableau II.

Bien qu'un certain degré de contamination d'une fraction par l'autre est inhérente dans la méthode de fractionnement, il ressort néanmoins que les deux fractions S 60 et P 60 montrent une distribution qui leur est propre.

TABLEAU II.

		β-Na.	APNE.	A. Th. Ch.
S 60.	E	Zones 2, 3, 4	Zones 2, 3, 4	Zones 2, 3, 4
	AIE	s 6	–	s 1
P 60.	E	Zones 1, 2, 3, 4	Zones 2, 3	Zones 2, 3
	AIE	p 1, 2, 4, 6, 7	p 1, 2, 4, 6	p 1
SNR.	E	Zones 1, 2	Zone 2	Zones 2, 3
	AIE	ρ	α_1	–

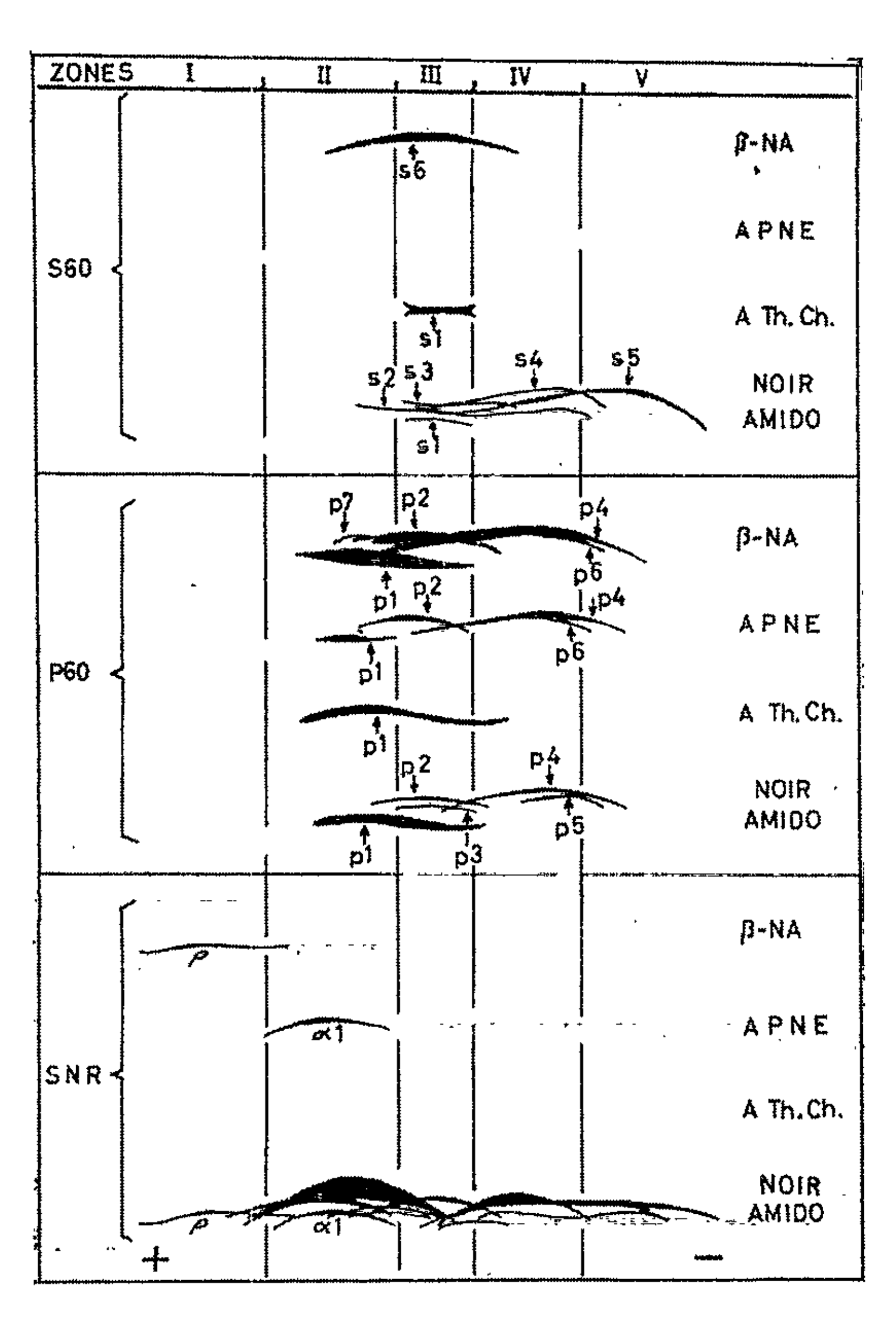


Fig. 2. — Activité estérasique du jus cytoplasmique (S 60) et des microsomes et mitochondries (P 60) du foie normal de Rat démontrée par l'analyse immunoélectrophorétique.

Elles diffèrent toutes deux de celle du SNR. Donc s'il existe une contamination sérique dans ces extraits, causée par une perfusion insuffisante, celle-ci est très faible.

On remarque que pour une même fraction la spécificité des substrats estérasiques employés n'est pas absolue. Les mêmes zones de mobilité électrophorétique peuvent hydrolyser différents substrats. Ceci est surtout évident pour la fraction P 60 (*voir* tableau II). Il faudrait, pour éviter cet inconvénient, faire les électrophorèses à partir de préparations purifiées

de nos fractions cellulaires ou bien utiliser des substrats ayant une plus grande spécificité. Il est à noter qu'une fraction de notre produit reste à l'origine après migration. Ceci est dû à l'insolubilité relative de notre extrait tissulaire *per se*.

L'image de l'AIE révèle l'existence d'anticorps anti-enzymes dans nos immunsérums (*fig.* 2). La distribution qu'on observe ici est plus complexe que dans le cas des électrophorèses simples bien que ces immunsérums ont été préalablement absorbés par le SNR. On peut constater que :

1° Comme en électrophorèse simple, la faible spécificité de certains substrats. C'est ainsi que dans la fraction P 60 la ligne *p* 1 prend la coloration pour les trois substrats (*fig.* 2, tableau II).

2° Un manque de lignes de précipitation pourvues d'activité enzymatique là où, en électrophorèse simple, une activité a pu être démontrée. Par exemple dans la fraction S 60 et dans le SNR nous n'avons pu détecter des lignes pourvues d'activité enzymatique vis-à-vis de l'APNE ni pour l'Ac. Th. Ch. respectivement (*fig.* 2, tableau II). Ceci peut être expliqué par une absence d'anticorps homologues ou par une inhibition de l'enzyme lors de la formation des précipités spécifiques.

3° La présence de certaines lignes de précipitation n'est révélée que par des réactions spécifiques. Tel est le cas des lignes *s* 6 pour la fraction S 60 et *p* 7 pour la fraction P 60 qui ne sont pas visibles après coloration par le noir Amido (*fig.* 2, tableau II).

Le traitement de la fraction P 60 par le désoxycholate de soude ne semble modifier ni l'activité enzymatique ni les propriétés immunologiques des constituants. Ce dernier fait a été déjà constaté (7). Nous avons en outre observé que le désoxycholate de soude ajouté au sérum humain normal dans les mêmes conditions que dans notre expérience n'a aucun effet discernable sur la réactivité envers son antisérum homologue.

Une recherche de substrats plus spécifiques permettrait une meilleure discrimination de ces enzymes.

(1) J. P. GREENSTEIN, *Biochemistry of Cancer*, Academy Press, New York, 1954.

(2) P. GRABAR, M. SELIGMANN et J. BERNARD, *Ann. Inst. Pasteur*, 88, 1955, p. 548.

(3) P. GRABAR et C. A. WILLIAMS, *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 67.

(4) J. URIEL, S. AVRAMEAS et P. GRABAR, *Protides of the Biological Fluids*, 1963, Peeters, Amsterdam (sous presse).

(5) J. URIEL, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 104.

(6) J. URIEL, *N. Y. Acad. Sc.*, 103, 1963, p. 956.

(7) V. D'AMELIO et P. PERLMANN, *Exp. Cell Res.*, 19, 1960, p. 383.

(*Institut de Recherches sur le Cancer, Villejuif, Seine.*)

TOXICOLOGIE. — *Action d'une préparation de streptolysine O purifiée sur le tissu myocardique ventriculaire.* Note (*) de MM. **Philippe Goullet**, **Édouard Coraboeuf** et Mlle **Denise Breton**, transmise par M. Alfred Fessard.

La streptolysine O, toxine bactérienne protéique et antigénique possède une double activité : hémolytique et cardiotoxique. L'activité hémolytique est utilisée comme procédé de titrage et s'exprime en doses hémolytiques DH_{50}. L'activité cardiotoxique aboutit rapidement à une diminution importante (non réversible) ou à la suppression définitive de l'activité mécanique du myocarde. La streptolysine possède deux propriétés caractéristiques : elle perd son activité après barbotage d'oxygène, elle est neutralisée par les anticorps homologues (antistreptolysines). Ce phénomène est utilisé dans une seconde méthode de titrage de la toxine dont l'activité s'exprime alors en unités de combinaison Lh.

Dans une publication antérieure [Coraboeuf, Goullet, 1963 ([1])] nous avons constaté qu'une préparation de streptolysine purifiée [Alouf, Raynaud, 1962 ([2])] pouvait exercer sur le cœur entier de Rat perfusé par voie coronaire un effet cardiotonique initial (*fig.* 1 A), avant que n'apparaisse l'effet toxique classiquement décrit [Kellner, Bernheimer, Carlson et Freeman, 1956 ([3])]. Dans le présent travail, nous avons repris le problème en nous adressant cette fois au fragment myocardique isolé de Rat, baigné dans une solution physiologique (2,5 à 4,5 ml) modérément oxygénée de manière permanente, à laquelle on ajoute, sous un faible volume (25 à 100 μl), des quantités variables de streptolysine préalablement réactivée par la cystéine. La préparation de streptolysine utilisée nous a été fournie par MM. Raynaud et Alouf. Elle titre, par millilitre, 770 unités Lh, correspondant à 10 240 DH_{50}. Les doses employées vont de 4 à 36 Lh. La contraction du tissu myocardique est enregistrée isométriquement à l'aide d'un « transducer » électronique (R.C.A. 5734).

Bien que des différences de sensibilité se soient manifestées selon les lambeaux myocardiques utilisés, nos expériences ont montré qu'un effet cardiotonique apparaissait peu de temps après que la toxine active ait été introduite dans la solution physiologique. La figure 1 B représente un exemple typique d'effet cardiotonique observé sous l'action d'une quantité de streptolysine correspondant à 18 Lh. Cet effet inotrope positif apparaît en moins de 1 mn dans le cas présent. Il atteint 45 % de l'amplitude de départ, se maintient pendant plusieurs minutes, et n'est pas immédiatement suivi d'un effet toxique. Voulant préciser ce point, nous avons laissé la streptolysine (36 Lh) en contact avec le lambeau pendant 40 mn en absence de tout renouvellement du liquide physiologique (*fig.* 1, C et D).

Une baisse d'amplitude de la contraction fait suite à l'effet inotrope positif, mais cette baisse est réversible par lavage (*fig.* 1 D). Elle est du même ordre de grandeur que celle qui se manifeste en absence de toxine, lorsque le milieu physiologique est maintenu sans renouvellement pendant un laps de temps analogue (*fig.* 1 E). Ce fait plaide en faveur d'une absence d'effet toxique notable de la streptolysine sur le myocarde isolé.

Pour déterminer si l'effet inotrope positif observé est réellement dû à la présence de la streptolysine O, nous avons cherché si cet effet diminuait ou disparaissait après barbotage d'oxygène et après action des antistreptolysines.

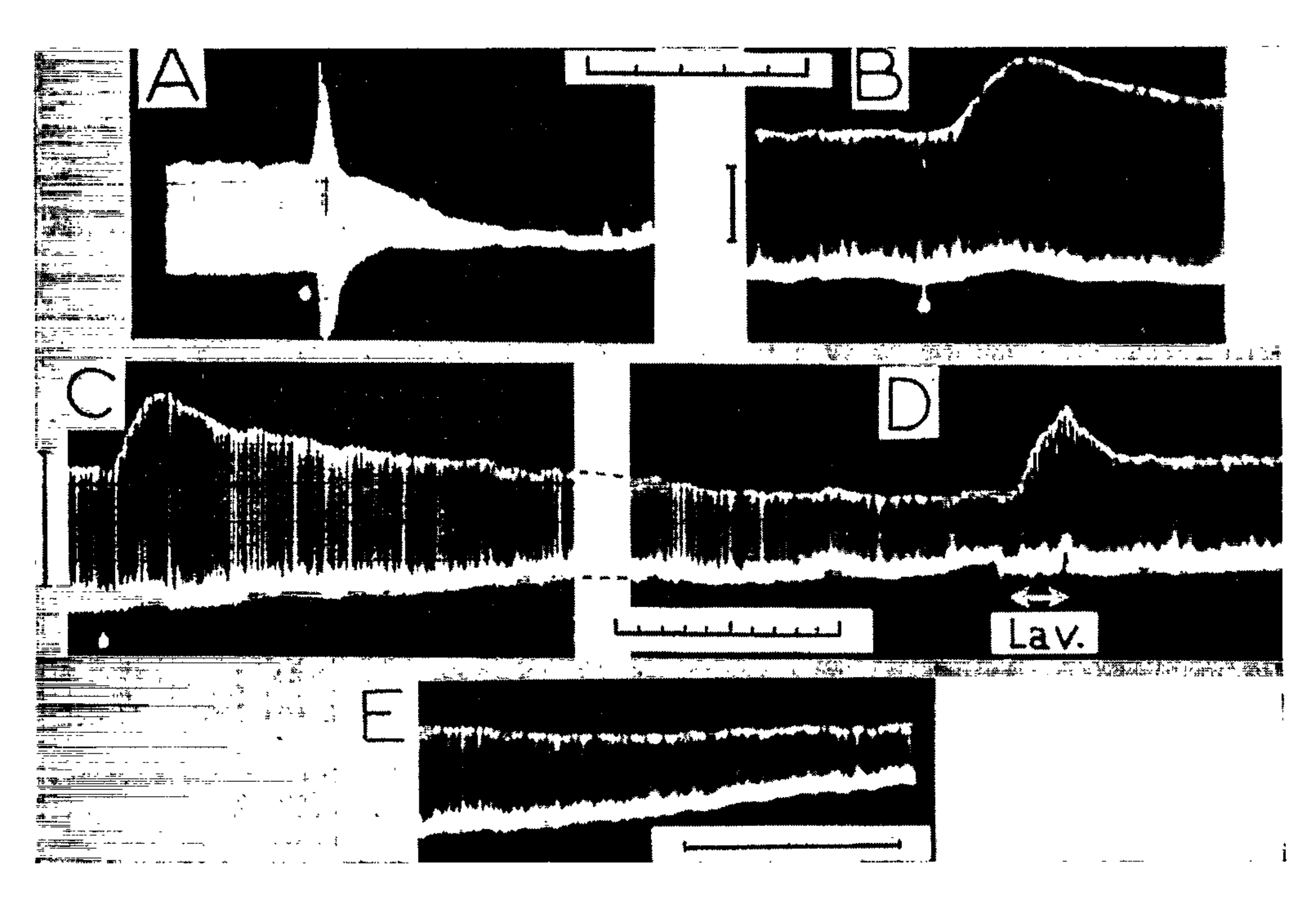


Fig. 1. — Action d'une préparation de streptolysine O sur la contraction cardiaque du Rat.

Premier tracé : cœur entier perfusé. Autres tracés de cette figure et de la figure 2 : lambeau myocardique. Les points indiquent l'instant des diverses additions. Les lavages (Lav.), renouvellement abondant du liquide de la cuve pendant plus de 3 mn, entraînent un artefact important (*voir* D). Traits horizontaux : 1 division = 1 mn (sauf fig. 1 E = 30 mn). Les traits verticaux représentent 0,4 g. Autres explications dans le texte.

Action de l'oxygène. — Bien que la streptolysine soit classiquement reconnue comme oxygénosensible, nous avons éprouvé une réelle difficulté à inactiver par l'oxygène les faibles volumes utilisés à chaque expérience. Cette résistance écarte d'ailleurs le danger d'une inactivation importante due à l'oxygénation normale du milieu physiologique. La figure 2 A montre l'action d'une quantité de streptolysine titrant 9 Lh, préalablement soumise à l'action de l'oxygène pendant 20 mn; la figure 2 B,

après lavage intermédiaire, l'action sur le même lambeau d'une même quantité de la préparation oxygénée, mais réactivée ensuite par la cystéine. On constate que l'effet inotrope positif apparaissant sur la figure 2 B est sensiblement le double de celui apparaissant en 2 A. Or, un titrage de l'activité hémolytique de cet échantillon de streptolysine a indiqué une perte de 50 % de l'activité à la suite de l'oxygénation.

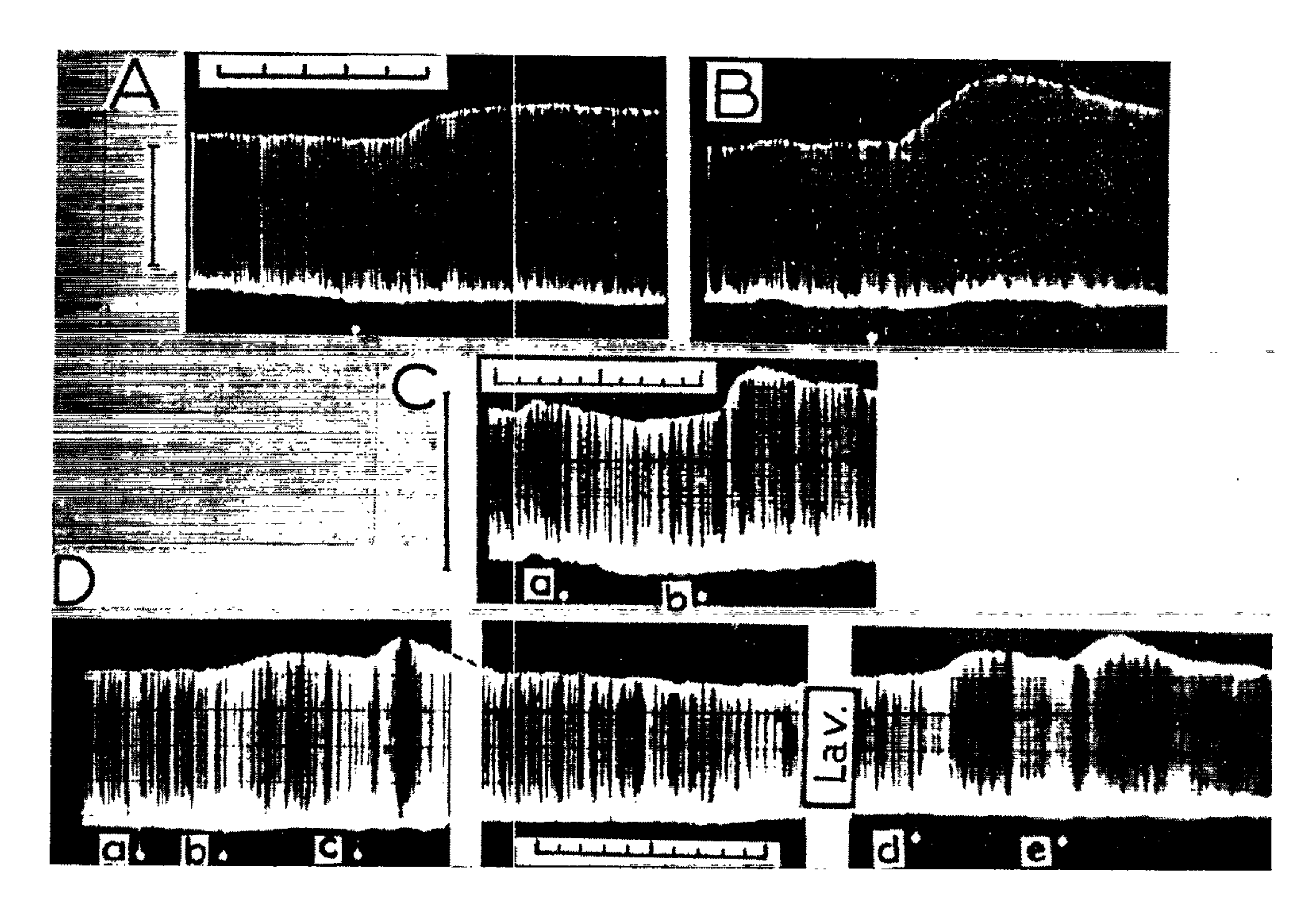


Fig. 2. (*Voir* légende de la figure 1.)

Action des antistreptolysines. — La figure 2 C montre, en *a*, l'absence de toute activité inotrope positive lorsque la quantité de streptolysine (18 Lh) présente dans la préparation a été neutralisée par la quantité correspondante d'anticorps homologues et, à titre de comparaison, en *b*, l'effet de la même dose de streptolysine sans anticorps. La figure 2 D permet de comparer les effets, en *a*, d'une dose de streptolysine (18 Lh) neutralisée par la dose correspondante d'antistreptolysine (absence d'effet tonicardiaque), en *b*, d'une même dose de streptolysine demi-neutralisée par les anticorps homologues (présence d'un effet tonicardiaque), en *c*, d'une même dose non neutralisée (effet tonicardiaque double du précédent). Sur le même fragment de tissu, on peut par ailleurs remarquer (*d*) l'effet d'une quantité de streptolysine (18 Lh) ayant subi une perte d'activité hémolytique de 50 % par oxygénation préalable, suivie (*e*) de l'effet d'une même quantité de l'échantillon oxygéné, mais réactivé ensuite par la cystéine (l'action cardiotonique apparaît plus nettement dans ce dernier cas).

Conclusion. — Après oxygénation ou mise en présence d'antistreptolysine, la diminution ou la disparition de l'activité inotrope positive semble donc s'effectuer parallèlement à celles de l'activité hémolytique de la préparation de toxine. Les résultats ci-dessus, obtenus sur le tissu myocardique isolé, sont en faveur de l'existence d'un effet inotrope positif non suivi, dans la limite de durée de nos expériences, d'effet cardiodépresseur irréversible. Ainsi, des arguments expérimentaux d'ordre biochimique et immunologique semblent indiquer que cette action pourrait être due à la streptolysine O elle-même.

Ces résultats incitent à poursuivre l'étude de l'action de la toxine au niveau de la vascularisation coronaire et au niveau du tissu conducteur. Ils soulèvent le problème de la nature du tissu atteint par la streptolysine dans les expériences réalisées sur le lambeau (tissu myocardique ou tissu nerveux intracardiaque, par exemple), et celui de la pénétration possible de substance protéique à l'intérieur d'une structure dans laquelle les échanges ne s'effectuent que par simple diffusion.

(*) Séance du 26 août 1963.

(1) E. CORABŒUF et PH. GOULLET, *J. Physiol.*, 55, 1963, p. 232.

(2) J. E. ALOUF et M. RAYNAUD, *Nature* (London), 196, 1962, p. 374.

(3) A. KELLNER, A. W. BERNHEIMER, A. S. CARLSON et E. B. FREEMAN, *J. exp. Med.*, 104, 1956, p. 361.

(Laboratoire de Physiologie comparée, Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay.)

PATHOLOGIE ANIMALE. — *Particularités actuelles de l'hépatome de la Truite arc-en-ciel d'élevage* (Salmo irideus). Note (*) de MM. **Jean Levaditi, Pierre Besse, Richard Vibert, Jean-Claude Guillon** et Mme **Olga Nazimoff**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les caractères biologiques et histologiques des hépatomes spontanés apparus depuis 1953 dans diverses piscicultures de France sont identiques à ceux des mêmes tumeurs observées dans les élevages d'autres territoires lointains notamment de l'Italie et des U. S. A. Les particularités de ces tumeurs, leurs conditions d'apparition : les images d'adénomatose hépatique étant fréquentes chez les sujets d'âge moyen alors que les hépatomes de malignité évidente se voient chez les géniteurs plus âgés, le caractère d'exception de métastases qui ont lieu par voie sanguine uniquement, enfin les conditions d'élevage (même souche de départ sans croisements extérieurs) et les rapports évidents avec les régimes alimentaires sont autant de points qui expliquent l'identité de ces tumeurs et leur apparition simultanée dans des régions très éloignées du globe.

Depuis qu'en 1960, l'existence en France d'hépatomes spontanés, survenant chez la Truite arc-en-ciel d'élevage, a été signalée [(1), (2)], diverses constatations permettent de préciser les caractères généraux de cette maladie.

En recherchant dans nos observations personnelles, c'est en réalité de 1953, et non de 1956, que datent les premiers hépatomes confirmés par l'histologie (n^os T 371 et T 463); or, c'est vers la même époque que de semblables cas, survenus également chez la Truite arc-en-ciel d'élevage, ont été observés tant en Italie [(3), (4)] que dans les États de l'Ouest des U. S. A. [(5), (6)]. C'est donc bien un phénomène général et non une simple particularité fortuite de la nature (7).

Actuellement, en France, de nombreux établissements de pisciculture, répartis dans diverses contrées — les plaines comme les régions montagneuses et même maritimes — sont contaminées. Les hépatomes s'observent chez les géniteurs des deux sexes, âgés de 3 ans et plus. Parmi les 64 foies, provenant de toutes les régions de France, et adressés à l'Institut Pasteur, pour contrôle histologique, 43 l'étaient pour confirmation histologique du diagnostic d'hépatome. Un seul n'était pas cancéreux : il s'agissait en effet d'un kyste bénin d'origine biliaire. Les 42 cas authentiques avaient tous les caractères déjà décrits. Les 21 autres foies avaient été prélevés chez des truites de 2 à 3 ans, suspectes de maladies virales : 7 d'entre elles étaient atteintes de la maladie dite « dégénérescence hépatique lipoïde », 8 étaient sans altération histologique notable, mais 6 étaient porteuses d'un ou plusieurs foyers circulaires, adénomateux en apparence, mais dans lesquels le rapport nucléo-plasmatique élevé, et parfois déjà des lacunes sanguines, ébauchaient les premiers signes de malignité. En France, comme aux U. S. A., chez les truites de 2 à 3 ans, une adénomatose hépatique suspecte de malignité, précède donc les hépatomes confirmés, observés chez les vieux géniteurs de 3 ans et plus.

La structure et la configuration cellulaire des 42 hépatomes contrôlés depuis 1953, et plus particulièrement 1960 et 1963, restent conformes aux descriptions antérieures françaises et étrangères. Mais, dans ces dernières années, nous avons recherché et observé, à deux reprises, des métastases par voie sanguine dans le myocarde, à la pointe ou à la base du ventricule. Aux U. S. A., outre ces localisations secondaires, des métastases rénales ont également été signalées ([5]).

Dans la pratique, les truites arc-en-ciel sont seules atteintes, ainsi qu'il ressort des constatations faites en France comme à l'étranger. Aucune tumeur n'a encore été signalée chez les sujets des variétés voisines ni chez les autres espèces de Salmonidés.

Cependant, tandis que nous procédions à l'examen de l'élevage des truites, une enquête complémentaire, portant sur 20 Salmonidés, nous a permis d'observer à l'aide des contrôles histologiques : une *adénomatose hépatique* chez un omble chevalier péché dans le lac Léman, au voisinage du centre de pisciculture de Thonon dont les alevins servent à empoissonner le lac (n° BD 67), et un *hépatome* chez un saumon de fontaine âgé de 4 ans, élevé à Lees-Athas (n° BD 68). Ces deux constatations positives obligent à poser le problème pour la pisciculture des autres Salmonidés et son avenir.

Si l'on considère que les truites d'élevage des deux continents, sont à peu près toutes des truites arc-en-ciel et toutes des descendantes des premiers géniteurs américains d'une rivière de l'État de Washington exportés en Europe vers 1925; que par la suite dans les divers établissements de pisciculture, la reproduction par croisements consanguins, se fait pratiquement depuis des années, presque sans apports nouveaux et que les pisciculteurs enfin augmentent le rendement par la croissance rapide des truites nourries abondamment avec des produits relativement peu onéreux provenant, pour la plupart, des surplus de l'alimentation humaine, on comprend combien cette méthode d'élevage diffère du mode de vie de la truite sauvage, insectivore et cannibale.

Par contre, si l'on ne trouve pas de lien géographique entre ces hépatomes (puisqu'ils apparaissent dans des régions aussi éloignées l'une de l'autre que l'Europe et l'Amérique), il existe cependant des conditions écologiques communes : régions montagneuses, eaux de ruissellement à basse température et très oxygénées.

C'est donc avant tout, conformément aux conceptions générales et aux travaux de M[lle] Le Breton ([8]) sur le rôle des facteurs nutritionnels ou apportés par l'alimentation dans l'éclosion de l'hépatome de l'Homme ou des rongeurs de laboratoire, qu'on peut attribuer à une origine alimentaire jointe aux autres conditions d'élevage et de reproduction, la genèse des hépatomes en apparence spontanés de la truite arc-en-ciel d'élevage.

(*) Séance du 12 août 1963.

(1) P. BESSE, J. LEVADITI, R. VIBERT et O. NAZIMOFF, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 482.

(2) J. LEVADITI, P. BESSE, R. VIBERT et O. NAZIMOFF, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 608.

(3) G. CUDKOWICZ et C. SCOLARI, *Tumori*, 41, 1955, p. 524-537.

(4) R. F. NIGRELLI et S. JAKOWSKA, *Proc. Amer. Assoc. Cancer Res.*, 2, 1955, p. 38.

(5) W. C. HUEPER et W. W. PAYNE, *J. Nat. Cancer Inst.*, 27, 1961, p. 1123-1143.

(6) E. M. WOOD et Ch. P. LARSON, *Arch. Pathology*, 71, 1961, p. 471-479.

(7) *Symposium européen sur les maladies des poissons. Rapports; Bull. Off. inter. Épiz.*, 59, 1963, p. 1.

(8) Mlle E. LE BRETON, C. FRAYSSINET et J. BOY, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 784.

(*Station centrale d'Hydrobiologie appliquée,*
Administration des Eaux et Forêts et *Institut Pasteur.*)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1963.

Nouveau Traité de Chimie minérale sous la direction de PAUL PASCAL. Tome XX. *Alliages métalliques* (suite), 2e fascicule, par R. COLLONGUES, P. FAUCONNIER, R. LAPASSADE, M. OSWALD et PAUL PASCAL. Paris, Masson, 1963; 1 vol. 26 cm.

Un astrolabe carolingien et l'origine de nos chiffres arabes, par MARCEL DESTOMBES, in *Archives internationales d'Histoire des sciences*, nos 58-59, 1962; 1 fasc. 24 cm.

Man and his future, edited by GORDON WOLSTENHOLME : London, J. and A. Churchill, 1963; 1 vol. 21 cm.

Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section de Sibérie. Institut glaciologique. *Échange de chaleur et de masse dans les amas gelés de la croûte terrestre*. Moscou, 1963; 1 vol. 23,5 cm (en langue russe).

Id. Institut géologique de la Sibérie orientale. *Séismes dans le Gobi-Altaï*. Moscou, 1963; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. Institut des bois et des arbres. *Aménagement des marais forestiers. Problèmes fondamentaux* par NIKOLAÏ I. P' JAVTCHENKO. Moscou, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. Institut de Cinétique chimique et Combustion. *Application de la résonance électronique paramagnétique en Chimie*, par LEV A. BLIOUMENFEL'D, VLADISLAS V. VOEVODSKIÏ et ANATOLIÏ G. SEMENOV. Novosibirsk, 1962; 1 vol. 26,5 cm (en langue russe).

Id. Laboratoire de Géologie. Filiale de Iakoutsk. *Pétrologie des couches de carbonates dans la formation du lac Ladoga*, par VASILIÏ I. KITSOUL. Moscou, 1963; 1 vol. 26 cm (en langue russe).

Université de Moscou. *Quadrillage de géographie physique du Centre de la terre stérile*. Moscou, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Pédologie et principes d'agriculture*, par N. P. REMEZOV et V. T. MAKAROV. Moscou, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Université d'État Lomonosov. *Les microorganismes en agriculture*. Travaux de la Conférence scientifique interuniversitaire, Moscou, 1963; 1 vol 22 cm (en langue russe).

Union radioscientifique internationale. Comité national français de Radioélectricité sicentifique. *Rapport pour la XIVe assemblée générale*, Tokyo, 9-20 septembre 1963; 1 vol. 27,5 cm (multicopié).

Premier Ministre. Commissariat à l'Énergie atomique. *Dosage de l'iode dans les milieux biologiques au moyen de l'analyse par radioactivation*, par DOMINIQUE COMAR; Thèse; Rapport C. E. A. no 2095. *Contribution expérimentale à l'étude des paliers à gaz*, par GÉRALD GOBERT; Thèse; Rapport C. E. A. no 2240. *Contribution à l'étude*

des propriétés catalytiques d'alumines stœchiométriques et non stœchiométriques. Catalyse de l'hydrogénation de l'éthylène et de la décomposition de l'acide formique, par Paul Hilaire; Thèse; Rapport C. E. A. n° 2260. *Mesure de l'activité des gaz émetteurs β au moyen d'une chambre d'ionisation*, par P. Lebouleux; Thèse, Rapport C. E. A. n° 2215. Gif-sur-Yvette, Centre d'Études nucléaires de Saclay, 1962; 4 fasc. 27 cm.

Sur le problème de la propagation de la chaleur dans les corps solides, par Assène Datzeff, in *Mémorial des Sciences physiques*, fasc. LXVII. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Biologie des Céphalopodes benthiques et nectoniques de la mer catalane, par Katharina Mangold-Wirz, in Supplément n° 13 à *Vie et Milieu*. Banyuls-sur-mer, laboratoire Arago, et Paris, Hermann, 1963; 1 vol. 24 cm.

Institutul de fizica atomică al Academiei R. P. R. *Tehnica nucleară in sprijinul productiei*. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 20,5 cm.

Ateroscleroza, de A. Moga, si St. Nărăgus. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24,5 cm

Équations du champ d'Einstein et leurs applications en Astronomie, par A. F. Bogorodskiï, Université de Kiev, 1962; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Pythagorean triangles, by Waclaw Sierpenski. Translated by Ambikeshwar Sharma. New-York, Graduate School of Science, Yeshiva University, 1962; 1 vol. 21 cm.

Introduction to the theory of sets and Topology, by Waclaw Sierpinski. Translated from the French manuscript by Ambikeshwar Sharma. Allahabad, The In ian Press Private Ltd.; s. d. ; 1 vol. 22 cm.

Terminology of malaria and of malaria eradication. Report of a drafting Committee. Geneva, World Health Organization, 1963; 1 vol. 24 cm.

Waclaw Sierpinski, mathematician, by Matthew M. Fryde. Reprinted from *The polish review*, vol. VIII, n° 1, 1963, New-York; 1 fasc. 23 cm.

Sur quelques problèmes concernant les suites infinies d'ensembles infinis de nombres naturels, par Waclaw Sierpinski, in *Journal of the Indian Mathematical Society. Golgen Jubilee commemoration volume*, vol. XXIV, n°s 3-4, 1960; 1 extrait 24,5 cm.

Sur la somme des chiffres de nombres premiers, par Waclaw Sierpinski. Extrait de *Rendiconti del circolo matematico di Palermo*, serie II, t. X, 1961; 1 extrait 24,5 cm.

Démonstration élémentaire d'un théorème sur les sommes de trois nombres premiers distincts, par Waclaw Sierpinski. Extrait de *Glasnik matematicko-fizicki astronomski*, série II, t. 16, Zagreb, 1961; 1 extrait 24 cm.

Sur quelques genres de problèmes de la théorie des nombres, par Waclaw Sierpinski. Extrait de *Celebrazioni archimedie del secolo XX*, Siracusa, 11-16 aprile 1961. Vol. II. *Simposio di analisi*; 1 extrait 24 cm.

Sur les triangles rectangulaires dont les deux côtés sont des nombres triangulaires, par A. Schinzel et Waclaw Sierpinski. *L'induction incomplète dans la théorie des nombres*, par Waclaw Sierpinski. Extraits du *Bulletin de la Société des mathématiciens et physiciens de la R. P. de Serbie*, XIII, Beograd, 1961; 2 extraits 24 cm.

Remarques sur le travail de J. W. S. Cassels « On a diophantine equation », par Waclaw Sierpinski, in *Acta arithmetica*, VI, 1961; 1 extrait 24 cm.

Sur les nombres premiers dont tous les chiffres sont égaux à 1, par WACLAW SIERPINSKI, in *Rendiconti della Classe di Science fisiche, matematiche e naturali*, serie VIII, vol. XXXI, fasc. 6, 1961, dell Accademia nazionale dei Lincei; 1 feuille 24 cm.

Sur les nombres qui sont sommes et différences de deux nombres premiers, par WACLAW SIERPINSKI, in *Publications de la Faculté d'Électrotechnique de l'Université de Belgrade*, série : Mathématiques et Physique, nº 84, 1963; 1 feuillet 24 cm.

Sur les nombres composés de la forme $a^{2^n}+1$, par WACLAW SIERPINSKI, in *Colloquium mathematicum*, vol X., fasc. 1, 1963; 1 extrait 24 cm.

Extraits de *Mathématiques élémentaires*. Vol. XVII/2, 1962 : *sur une propriété des nombres triangulaires*, par WACLAW SIERPINSKI. Vol. XVII/3, 1962 : *sur les nombres triangulaires qui sont sommes de deux nombres triangulaires*, par WACLAW SIERPINSKI. Vol. XVIII/3, 1963 : *Trois nombres tétraédraux en progression arithmétique*, par WACLAW SIERPENSKI. Bâle, Édition Birkhäuser; 3 feuilles 24 cm.

Extraits du *Bulletin de la Société royale des Sciences de Liège*, nºs 5-6, 1962 : *sur quelques conséquences d'une hypothèse de A. Schenzel*, par WACLAW SIERPINSKI; nºs 3-4, 1963 : *sur l'équation* $x = m^2 y$ *pour les nombres triangulaires*, par WACLAW SIERPINSKI; 2 extraits 24 cm.

La contribution de Pierre Bouguer à la marine, par ROLAND LAMONTAGNE, in *Revue d'histoire de l'Amérique française*, Vol. XVII, nº 1, 1963, p. 87. Montréal, Canada. Institut d'histoire de l'Amérique française; 1 fasc. 23,5 cm (présenté par M. L. de Broglie).

La télévision radiologique, par MARCEL NOIX. Préface de JEAN VERNE. Paris, Doin et Cie, 1962; 1 vol. 27 cm (présenté par MM. Roger Brard, Jean-Jacques Trillat, Henri Bénard).

La Physique expérimentale au XVIIIe siècle, par JEAN TORLAIS in *Sciences*, nºs 19-20, 1962; 1 fasc. 27 cm.

Métallurgie physique, par BRUCE CHALMERS. Traduit par GÉRARD DONZÉ et DANIEL DUTILLOY. Préface de PAUL LACOMBE. Paris, Dunod, 1963; 1 vol. 25 cm.

Ciba Foundation Study Group nº 15. *The pathogenesis of leprosy* in honour of Professor V. R. KHANOLKAR. Edited by G. E. WOLSTENHOLME and MAEVE O'CONNOR. London, J. and A. Churchill, 1963; 1 vol. 19 cm.

Medical aspects of radiation accidents a handbook for physicians, health physicist and industrial hygienists, by EUGENE L. SAENGER. Washington, United States Atomic Commission, 1963; 1 vol. 23 cm.

4th inter-american Symposium on the peaceful application of nuclear energy. Vol. I and II. Pan American Union Washington, 1962; 2 vol. 27,5 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 9 SEPTEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

PRÉSENTATION DE SAVANTS ÉTRANGERS.

M. **ALFRED FESSARD** signale à l'Académie la présence de M. **VLADISLAV KRUTA**, Docteur en Médecine, Docteur ès sciences, Professeur de physiologie à la Faculté de Médecine de Brno (Tchécoslovaquie). M. le Président souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **ALFRED FESSARD** : *Jan Evangelista Purkyně Génie scientifique créateur*, par M. VLADISLAV KRUTA.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Physiologie végétale* : Vol. I, n° 1.

2° Information et cybernétique. *Communications et langages*, par *divers*. Ouvrage rédigé par ABRAHAM A. MOLES et BERNARD VALLANCIEN.

3° *Problèmes de mathématiques*, par DANIEL DUMAS DE RAULY.

4° *Le Contrôle des coûts dans les bureaux au moyen des tables UOC* (Universal Office Controls), par H. B. MAYNARD, W. M. AIKEN, J. F. LEWIS.

5° Académie des sciences de Biélorussie. *Otchevki po geokimii gipergeneza* (*Essai sur l'hypergenèse en géochimie*), par KONSTANTIN IGNAT'EVNTCH LOUKACHEV.

6° Id. *Vvedenie v teoriiou liouminestsentsii* (*Introduction à la théorie de la luminescence*), par BORIS IVANOVITCH STEPANOV et VIKTOR PAVLOVITH GRIBKOVSKIĬ

7° Id. *Mekhanizatsija i avtomatizatsija v machinostroenii ekonomitcheskaja effektivnost'* (*Mécanisation et automatisation dans la fabrication des machines. Rendement économique*) par OLEG SMEPANOVITCH SITNIKOV.

8° Académie des sciences d'Azerbaïdjan. Institut géographique et Commission Caspienne. *Materialy vsesoiouznogo sovechtchanija po probleme kaspiïskogo morja*, (*Matériaux du colloque panunioniste sur le problème de la mer Caspienne*), par B. A. Appollova, K. K. Gioulv et V. G. Zavrieva.

9° Id. *Clinique pathogenèse et traitement des malades piqués par les serpents venimeux*, par M. N. Soultanov.

10° Id. Institut expérimental et clinique de médecine. *Rak Podjeloudotchnoï jelezy i faterova sosotchka* (*Cancer du pancréas et de la papille de Vater*), par I. M. Toptchibachev.

11° Id. *Rendement du travail et de son augmentation dans la production du coton d'Azerbaïdjan.*

12° Id. Institut potchvovedenija i agrokhimii. *Agrofizitcheskaja kharakteristika potchv predgornoï i nizmennoï tchasti nakhitchevanskoï ASSR v tseljakh razrabotki osnov orochenija i ratsional' nogo ispol' zovanija ikh v sel' skom khozjaïstve* (*Caractéristiques agrophysiques des sols de la partie basse de la République d'Azerbaïdjan dans les perspectives de l'exploitation des principes d'irrigation et de leur application rationnelle à l'agriculture*), par R. G. Mamedov.

13° Université de Kazan. *Tenzornoe istchislenie*, (*Calculs tensoriels*), par P. A. Chirokov.

14° Id. *O nekotorykh zakonomernostjakh ravnovesnykh sistem* (*Sur quelques régularités des systèmes équilibrés*), par S. D. Gromakov.

15° Académie des sciences de Lettonie. Institut elektronikii i vytchislitel'noï tekhniki. *Osnovy teknitcheskoïkibernetiki* (*Principe de cybernétique technique*), par Edouard Aleksandrovitch Jakoubaïtis.

16° *Lineinye sistemy obyknovennykh differentsial'nykh ouravnenii s perioditcheskimi i kvaziperioditcheskimi koeffitsientami* (*Système linéaire d'équations différentielles ordinaires à coefficients périodiques et quasi périodiques*), par N. P. Erougin.

La séance est levée à 15 h 25 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la décomposition des mesures quasi-invariantes en mesures ergodiques.* Note de M. **Alain Guichardet**, présentée par M. Gaston Julia.

On donne du théorème de décomposition un énoncé valable pour des mesures quasi invariantes, alors que les énoncés connus (tout au moins connus de l'auteur) traitent seulement de mesures invariantes.

Théorème. — *Soient* Z *un espace localement compact à base dénombrable,* G *un groupe dénombrable d'homéomorphismes de* Z *sur* Z, ν *une mesure positive sur* Z *quasi invariante par* G; *il existe une désintégration de* ν *suivant des mesures quasi invariantes et ergodiques par* G, *concentrées sur des sous-ensembles deux à deux disjoints et invariants par* G.

Démonstration. — En remplaçant éventuellement ν par une mesure équivalente et Z par son compactifié, on peut supposer Z compact. Pour tout $s \in G$ soit r_s une fonction ν-intégrable telle que

$$d\nu(s\zeta) = r_s(\zeta)\, d\nu(\zeta);$$

posons $\mathcal{H} = L^2(Z, \nu)$, $\mathfrak{Z}$ = algèbre des opérateurs diagonalisables; pour tout $s \in G$ soit U_s l'opérateur unitaire dans $\mathcal{H}$ défini par

$$(U_s g)(\zeta) = (r_{s^{-1}}(\zeta))^{\frac{1}{2}} g(s^{-1}\zeta);$$

soit $\mathcal{Y}$ la sous-algèbre de $\mathfrak{Z}$ formée des opérateurs permutables aux U_s; $\mathcal{Y}'$ est l'algèbre de von Neumann engendrée par $\mathfrak{Z}$ et par les U_s.

Soient $\mathcal{H} = \int_Y^{\oplus} \mathcal{H}(\eta)\, d\mu(\eta)$ une décomposition de $\mathcal{H}$ associée à $\mathcal{Y}$, $\mathfrak{Z} = \int^{\oplus} \mathfrak{Z}(\eta)\, d\mu(\eta)$ une décomposition de $\mathfrak{Z}$, φ l'application de Z dans Y définie dans (1), § 5, prop. 2 (en réalité on prolonge φ à Z en la définissant arbitrairement sur N), $\mathcal{R}$ la relation d'équivalence sur Z définie par φ, $\nu = \int \nu_\eta\, d\mu(\eta)$ une désintégration de ν relative à φ. En vertu de (1), § 5, prop. 2, 4°, on peut identifier, pour presque tout $\eta \in Y$, $\mathcal{H}(\eta)$ à $L^2(Z, \nu_\eta)$ et $\mathfrak{Z}(\eta)$ à l'algèbre des opérateurs diagonalisables dans $L^2(Z, \nu_\eta)$.

Soit s un élément de G; $\mathcal{R}$ et s sont ν-compatibles [(1), § 3, prop. 4] donc $\varphi(\zeta) = \varphi(s\zeta)$ pour presque tout $\zeta \in Z$, puis pour presque tout ζ

on a $\varphi(\zeta) = \varphi(s\zeta)$ pour tout $s \in G$; on peut donc bien imposer aux ν_η d'être concentrées sur des ensembles invariants par G.

Soit encore $s \in G$; montrons que pour presque tout η, ν_η est quasi invariante par s; soit (f_n) une suite partout dense dans $\mathcal{C}(Z)$; pour tout n et tout $h \in \mathcal{K}(Y)$ on a

$$\int h(\varphi(\zeta)) f_n(\zeta)\, d\nu(\zeta) = \int h(\varphi(s\zeta)) f_n(s\zeta) r_s(\zeta)\, d\nu(\zeta) = \int h(\varphi(\zeta)) f_n(s\zeta) r_s(\zeta)\, d\nu(\zeta),$$

c'est-à-dire

$$\int h(\eta)\, d\mu(\eta) \int f_n(\zeta)\, d\nu_\eta(\zeta) = \int h(\eta)\, d\mu(\eta) \int f_n(s\zeta) r_s(\zeta)\, d\nu_\eta(\zeta)$$

et, vu l'arbitraire de h :

$$\int f_n(\zeta)\, d\nu_\eta(\zeta) = \int f_n(s\zeta) r_s(\zeta)\, d\nu_\eta(\zeta)$$

pour presque tout η; puis pour presque tout η on a cette relation pour tout n, et enfin pour toute $f \in \mathcal{C}(Z)$, d'où l'assertion. On a donc bien prouvé ceci : pour presque tout η, ν_η est quasi invariante par G.

Reste l'ergodicité; on a $U_s \in \mathcal{Y}'$ donc U_s est décomposable sur Y, soit

$$U_s = \int^{\oplus} U_s(\eta)\, d\mu(\eta);$$

reprenons les champs $\tilde{x}_i(\zeta)$ et $y_i(\eta)$ de [1], § 5, prop. 1; pour presque tout η, $U_s(\eta)\, y_i(\eta)$ est le champ $\zeta \to (r_{s^{-1}}(\zeta))^{1/2} \tilde{x}_i(s^{-1}\zeta)$ et comme les $y_i(\eta)$ forment un ensemble total dans $\mathcal{H}(\eta)$, $U_s(\eta)$ est l'opérateur unitaire dans $L^2(Z, \nu_\eta)$ correspondant à la permutation s; enfin $\mathfrak{Z}(\eta)$ et les $U_s(\eta)$ engendrent pour presque tout η l'algèbre de von Neumann $\mathcal{L}(\mathcal{H}(\eta))$ puisque $\mathfrak{Z}$ et les U_s engendrent $\mathcal{Y}'$; il résulte de là l'ergodicité de ν_η pour presque tout η.

(1) A. Guichardet, *Bull. Soc. math. Fr.*, 89, 1961, p. 77-101.

THÉORIE DE LA STABILITÉ. — *Sur la stabilité absolue d'un système non linéaire discret.* Note (*) de M. **Georges Szegö**, transmise par M. Salomon Lefschetz.

On établit une condition suffisante pour la stabilité absolue d'un système de régulation « à échantillonnage », Σ.

1. Soit $\varphi(\sigma)$ une fonction continue réelle d'une variable réelle, à dérivée continue et bornée pour $-\infty < \sigma < +\infty$ et telle que

$$\varphi(0) = 0, \qquad 0 < \sigma\varphi(\sigma) < \sigma^2 k, \qquad \left.\frac{d\varphi}{d\sigma}\right|_{\max} \leq k \qquad (k < +\infty). \tag{1}$$

On suppose Σ de dimension finie, stationnaire et linéaire à l'exception d'un seul élément non linéaire φ. On démontre aisément ([1]) que Σ est représenté dans le cas le plus général par une équation aux différences finies

$$x_{h+1} = Ax_h - b\varphi(\sigma_h), \qquad \sigma_h = 2c'x_h \qquad (h = 0, 1, \ldots), \tag{2}$$

où b, c sont des vecteurs réels et A une matrice réelle d'ordre n. Représentons (2) sous la forme

$$x_{h+1} = Gx_h - b\varphi^*(\sigma_h), \qquad \sigma_h = 2c'x_h \qquad (h = 0, 1, \ldots), \tag{3}$$

$$G = A - 2kab' \tag{4}$$

$$\varphi^*(\sigma_h) = \varphi(\sigma_h) - k\sigma_h. \tag{5}$$

Ainsi

$$\varphi^*(0) = 0, \qquad -\sigma_h^2 k < \sigma\varphi^*(\sigma_h) < 0. \tag{6}$$

Admettons que, pour tout A, les valeurs propres λ_i de G satisfont à

$$|\lambda_i| < 1 \qquad (i = 1, \ldots, n). \tag{7}$$

Sans guère restreindre la généralité en ce qui concerne la stabilité de Σ, nous allons supposer aussi que sa partie linéaire est c. c. et c. o. [notations de ([1])] et que tous les systèmes linéaires de la classe (1) sont asymptotiquement stables.

2. Il s'agit de résoudre le problème de Lur'e [([2]) à ([4])] pour (3). Dans ce but, on cherche des conditions suffisantes pour l'existence de la fonction de Liapounoff

$$v = x'Hx + \beta\int_0^\sigma \varphi^*(s)\,ds \qquad (\beta > 0). \tag{8}$$

La différence de (8) relativement à (3) est

$$\Delta v = x'_h[G'HG - H]x_h - 2\varphi^*(\sigma_h)\,x'_h\,GHa + \varphi^{*2}a'Ha + \beta\int_{\sigma_h}^{\sigma_{h+1}} \varphi^*(s)\,ds. \tag{9}$$

En vertu du théorème de la valeur moyenne on a,

$$(10)\qquad \int_{\sigma_h}^{\sigma_{h+1}} \varphi^*(s)\,ds \leqq \varphi^*(\sigma_h)\,[\sigma_{h+1}-\sigma_h]$$

et

$$(11)\qquad \Delta v \leqq x'_h\,[G'HG - H]\,x_h - 2\varphi^* x'_h\,[G'Ha - \beta G'b] - \varphi^{*2}\,[2\beta b'a - a'Ha] - \beta\varphi^*\sigma_h.$$

Ajoutons l'identité

$$(12)\qquad \alpha\,[\varphi^*\sigma_h - 2\varphi^* x'b] = 0$$

à la fonction scalaire (11).

S'il existe un vecteur réel q, un nombre réel $\gamma \neq 0$ et une matrice réelle $H = H' > 0$ vérifiant

$$(13)\qquad \begin{cases} 1^\circ & G'HG - H = -qq'; \\ 2^\circ & G'Hb - \beta G'c + \alpha c = \gamma q; \\ 3^\circ & (2\beta c'b + (\alpha-\beta)\dfrac{1}{k} - b'Hb = \gamma^2 > 0, \end{cases}$$

alors la fonction scalaire (11) deviendra

$$(14)\qquad \Delta v = -[q'x - \gamma\varphi]^2 + (\alpha-\beta)\,\varphi^*\left[\sigma_h + \frac{1}{k}\varphi^*\right].$$

Dans ([6]) on a démontré :

Lemme. — *Pour qu'il existe* γ, q, H *comme ci-dessus vérifiant* (13), *il faut et il suffit que les conditions*

$$(15)\qquad (\alpha-\beta)\frac{1}{k} + 2\beta c'b + 2\,\mathrm{Re}\,\{(\beta c'G - \alpha c')\,(Ie^{i\omega} - G)^{-1}\,b\} \geqq 0,$$

$$(16)\qquad 2\beta c'b + (\alpha-\beta)\frac{1}{k} > 0$$

soient satisfaites pour tout nombre réel ω *et deux nombres réels* α *et* β.

La condition (11) peut être écrite

$$(17)\qquad (\alpha-\beta)\frac{1}{k} + \mathrm{Re}\,(\beta z - \alpha)\,\frac{W(z)}{1 + kW(z)} \geqq 0,$$

où $z = e^{i\omega}$ et

$$(18)\qquad W(z) = c'\,(Iz - A)^{-1}\,b$$

est la fonction de transfert en chaîne ouverte du système Ω.

Théorème. — *Sous les hypothèses de la section* 1, *pour que le système* Σ *soit absolument stable, il suffit que les conditions* (16) *et* (17) *soient satisfaites pour* α *et* β *réels et tels que*

$$(19)\qquad \alpha - \beta > 0 \qquad (\beta > 0).$$

Démonstration. — Puisque (3) est c. o., on sait que Δv est négative définie relativement à (3). Comme l'intégrale $\beta\int_0^\sigma \varphi^*(s)\,ds$ prend sa valeur

minimale pour $\varphi^{*}(\sigma) = -k\sigma$, et que, par hypothèse, le système linéaire correspondant est asymptotiquement stable, v est encore positive définie et (3) absolument stable. Les conditions (16) et (17) entraînent, dans le cas particulier du système (1), le résultat de Szegö et Kalman [5], Tsypkine [6] et elles ressemblent fort au résultat récent de Halanay [7] obtenu par la méthode de Popov.

(*) Séance du 5 août 1963.

[1] R. E. KALMAN, *Siam J. Control*, 1963, n° 2.
[2] S. LEFSCHETZ, *Contrib. to Diff. Equations*, 1, 1963, p. 1-28.
[3] V. M. POPOV, *Avt. Telemekh.*, 22, 1961, p. 119-135.
[4] R. E. KALMAN, *Proc. Nat. Acad. Sc.* (U. S. A.), 49, 1963, p. 201-205.
[5] G. P. SZEGO et R. E. KALMAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 388-390.
[6] YA Z. TSYPKINE, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 145, 1962, p. 52-55.
[7] A. HALANAY, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4818-4821.

(Research Institute of Advanced study (RIAS) Baltimore, Maryland. (U. S. A.)

MAGNÉTISME. — *Confirmation expérimentale de l'influence des dimensions de parois sur la perméabilité initiale du ferrite de nickel.* Note de M. **Anatol Globus**, transmise par M. Louis Néel.

Dans une Note précédente (1) sur les mécanismes d'aimantation aux champs faibles nous avons démontré que même dans des matériaux à faible perméabilité, comme le ferrite de nickel, la partie de la perméabilité due aux rotations des spins est généralement inférieure à celle due aux mouvements de parois. Il est intéressant de comparer la valeur de la perméabilité de rotation déterminée expérimentalement sur un ferrite à grains monodomaines avec la formule de Snoek (2) :

$$\chi = \frac{2}{3}\,\frac{M_s}{H}.$$

On prend comme champ directeur, le champ effectif d'anisotropie dont la valeur peut se calculer à partir de la fréquence de résonance de spin trouvée égale à 1780 MHz. Pour le ferrite de nickel, $g = 2{,}19$ (3). D'où

$$H_{\text{eff}} = \frac{2\pi}{\gamma} f = \frac{1780}{3{,}07} = 580 \text{ Oe} \qquad \text{et} \qquad \mu - 1 = 3{,}8.$$

Or nous avons trouvé expérimentalement

$$\mu_c - 1 = 4{,}2, \qquad \text{avec} \qquad \mu_c - 1 = (\mu_{st} - 1)\frac{dx}{d},$$

où d_x est la densité théorique et d la densité réelle de l'échantillon. L'accord est donc satisfaisant.

Dans la même Note (1), nous avons avancé l'hypothèse que les variations de la perméabilité et de la fréquence de relaxation pour des ferrites de la même composition, mais préparés par un traitement thermique différent, sont dues aux variations des dimensions des parois, qui pendant leur mouvement sous l'action d'un champ faible, restent fixées aux joints des grains. Un calcul simplifié (4) montre que la valeur de perméabilité fournie par la courbure de telles parois est proportionnelle à leur diamètre et donc au diamètre des grains.

Les premiers essais de vérification quantitative avaient été effectués seulement sur trois ferrites de nickel frittés à des températures élevées, car les autres échantillons ne différaient pas uniquement par la grosseur de grain mais aussi par la densité, facteur dont l'importance était généralement admise.

La courbe avait été tracée en fonction du diamètre moyen des plus gros grains de chaque échantillon.

Pour une étude quantitative systématique ([4]), nous avons préparé des matériaux où, dans la mesure du possible, tous les paramètres, sauf le diamètre moyen des grains restent constants.

Un broyage des mélanges d'oxydes prolongé pendant 9 jours a permis d'obtenir des échantillons à petits grains de densité relativement élevée. Les matériaux à cristallites plus gros ont été obtenus au moyen de broyages moins prolongés. On a contrôlé la croissance des grains par la durée du traitement thermique à des températures relativement basses. Les températures de frittage élevées conduisent, en effet, à la présence dans les grains, de dislocations, de pores et d'inclusions qui fixent localement les parois. Nous avons effectivement constaté que pour un diamètre de grain donné, les ferrites frittés aux températures élevées montrent une grande dispersion de la perméabilité, laquelle reste cependant toujours inférieure aux valeurs obtenues pour des échantillons frittés à des températures plus basses. Nous avons donc éliminé de notre étude les matériaux dont la température de frittage dépassait 1250°C (limite expérimentale extrême pour le ferrite de nickel).

TABLEAU I.

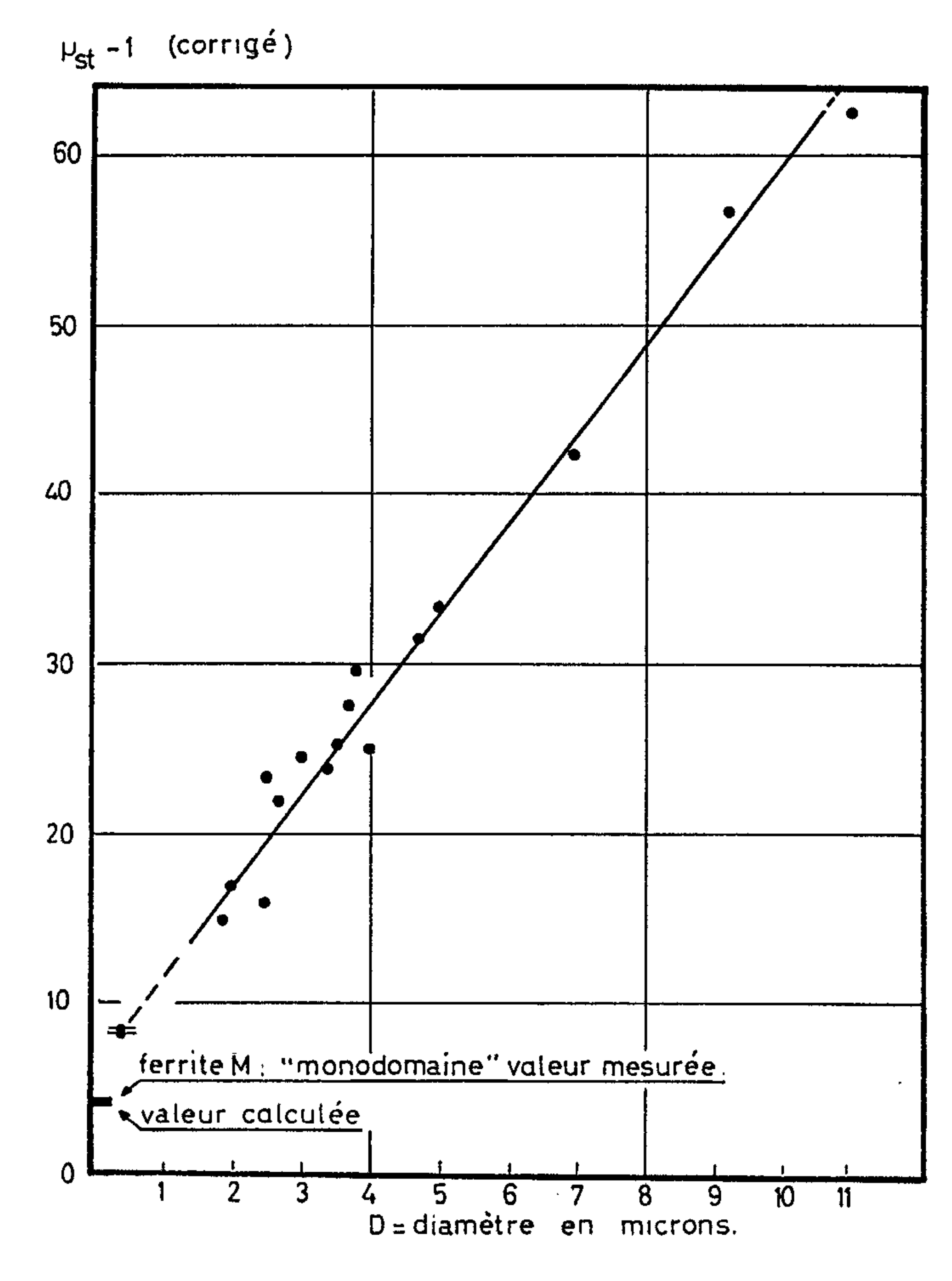
Échantillon.	Durée du broyage (jours).	Traitement thermique isotherme. (°C).	Durée (h).	Densité (g/cm³).	Diamètre moyen des grains D_m (μ).	$\mu_c - 1$.
M.......	Ferrite à grains monodomaines			3,6	≃ 0,2	4,2
1.......	9	1100	0	4,25	< 0,5	8,2
2.......	9	1000	0	3,65	< 0,5	8,4
3.......	9	1200	0	5,0	1,9	14,9
b........	1	1200	4	4,45	2,5	15,8
a........	1	1150	4	4,1	2	16,8
4.......	9	1200	1	5,05	2,7	21,9
5.......	9	1250	0	5,1	2,5	23,3
6.......	9	1200	0,3	5,1	3,4	23,7
7.......	9	1200	2	5,1	3	24,4
c........	1	1250	4	4,75	4	25,0
8.......	9	1200	30	5,1	3,5	25,2
9.......	9	1200	5	5,15	3,7	27,6
10.......	9	1220	2	5,1	3,8	29,5
11.......	9	1200	4	5,05	4,5	31,5
12.......	9	1250	6	5,05	5	33,3
13.......	1	1200	48	5,05	7	42,6
14.......	1	1200	96	5,0	9,3	57,0
15.......	3	1200	144	5,05	11	62,5

Pour la mesure du diamètre moyen des grains, nous avons utilisé la méthode qui consiste à compter le nombre N_i de grains coupés par une droite de longueur L_i. On pose, pour n mesures portant sur les différentes

zones du matériau :

$$D_m = \frac{\sum_i L_i}{\sum_i N_i} \quad (i = 1, 2, \ldots, n).$$

Le tableau I groupe les résultats obtenus sur tous les échantillons réalisés dans les conditions décrites ($t_f \leqq 1250°C$). La plupart des échantillons (nos 3 à 15) proviennent de la nouvelle série de densité relativement élevée, d'autres (a, b, c) d'une ancienne série à plus faible densité. Les diamètres moyens des grains varient de 1,9 à 11 μ, ce qui couvre la gamme de dimensions des grains trouvées sur les ferrites classiques.



L'examen du tableau I où les résultats sont rangés en fonction de μ_c, permet d'éliminer définitivement la porosité ou la densité comme facteur déterminant pour la valeur de la perméabilité initiale. On trouve, en effet, aussi bien des échantillons de densité identique (3 et 14; 4, 11, 13, 15, etc.), qui présentent des perméabilités très différentes, que des échantillons

(*a* et 3), dont les densités sont nettement différentes et les perméabilités voisines.

De plus, l'échantillon à plus forte densité (n° 9) présente une perméabilité moyenne.

La courbe de la figure montre la variation de $\mu_c - 1$ en fonction du diamètre moyen D_m à partir des données du tableau I et prouve que pour une composition donnée la perméabilité ne dépend pratiquement que du diamètre des cristallites. On voit que dans la limite de notre étude, la perméabilité due aux parois est proportionnelle au diamètre des grains.

De plus, les résultats obtenus prouvent qu'on ne peut attribuer au broyage, à la température et à la durée de frittage d'autres rôles, pour la perméabilité initiale des échantillons étudiés, que celui de déterminer en définitive une structure granulaire donnée.

Notons que la perméabilité des échantillons 1 et 2, dont le diamètre des plus gros grains ne dépasse pas 0,5 μ, est très supérieure à la perméabilité de rotation. Il existe donc déjà des parois dans ces échantillons, ce qui est une indication précieuse sur l'ordre de grandeur du diamètre critique dans ce matériau polycristallin.

(1) A. GLOBUS, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1 709.
(2) J. L. SNOEK, *Physica*, 14, n° 4, 1948, p. 207-217.
(3) W. A. YAGER, J. K. GALT, F. R. MERRIT et E. A. WOOD, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 744-748.
(4) A. GLOBUS, *Thèse*, Paris, 1963 (sous presse).

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Moments magnétiques des tellurures de chrome.* Note de M. **Jacques Suchet**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude magnétique de CrTe a été faite par Guillaud [1] qui a tracé la loi de décroissance de l'aimantation en fonction de la température en coordonnées réduites et montré que la théorie de Weiss en rend compte si le moment de l'atome de chrome est de l'ordre de 4 magnétons de Bohr, les moments orbitaux étant supposés bloqués. Le schéma de liaisons interatomiques envisagé récemment par Suchet [2] fait intervenir 6 électrons *p* pour les deux atomes, ce qui laisse 4 électrons de spin non compensé sur le niveau $3d$ du chrome, en excellent accord avec cette conclusion. Pourtant, ainsi que l'avaient montré antérieurement Guillaud et Barbezat [3], l'aimantation spécifique ne correspond qu'à un moment de 2,39 magnétons. Pour expliquer cet écart, Guillaud [4] avait suggéré l'existence d'interactions négatives entre des atomes de chrome situés dans des sites cristallographiques différents.

Les études cristallographiques de Chevreton et coll. [6] et Kieu Van Con et Suchet [7] ont récemment montré que, quelles que soient les quantités de chrome et de tellure mises en présence, une phase de tellurure de chrome a toujours la composition $Cr_{1-x}Te$, et que les lacunes de chrome y sont ordonnées. Si les liaisons interatomiques d'une telle phase sont métalliques, il est difficile d'évaluer les proportions respectives des atomes de chrome ayant leurs moments orientés parallèlement et antiparallèlement, la répartition des lacunes ne permettant pas une interprétation facile de la structure magnétique en fonction des différents sites cristallographiques. Si, par contre, comme l'a suggéré Suchet [2], ces liaisons sont ionocovalentes, le problème est différent car la présence des lacunes de chrome entraîne nécessairement l'existence simultanée d'atomes de chrome Cr^{II} et Cr^{III} dans des états électroniques différents suivant une répartition prévisible.

Considérons une liaison ionocovalente comme la superposition de deux configurations électroniques ionique et covalente, affectées de leurs probabilités respectives [[8], [9]]. Pour la première, on écrit, en utilisant pour la lacune le symbole habituel □ :

$$\square_x Cr^{2+}_{1-3x} Cr^{3+}_{2x} Te^{2-}.$$

Pour la seconde, on sait qu'il est nécessaire d'affecter fictivement à chaque lacune les 3 électrons *p* qui lui permettraient de participer aux liaisons [8]. Ces électrons sont empruntés aux atomes de chrome voisins, dont le niveau $3d$ perd donc un électron :

$$\square_x (p^3)\, Cr^{3d^3(4p^3)}_{1-3x}\, Cr^{3d^2(4p^3)}_{2x}\, Te^{5s^2(p^3)}.$$

Nous obtenons les mêmes proportions d'atomes Cr^{II} et Cr^{III} dans les deux configurations, de sorte qu'elles sont indépendantes des probabilités respectives de ces configurations ([10]). On peut écrire :

$$\square_x T^{II}_{1-3x} T^{III}_{2x} X, \qquad (1)$$

T désignant un métal de transition et X un métalloïde de la sixième colonne.

Guillaud et Barbezat ([3]) avaient trouvé un moment de 2,39 magnétons pour le tellurure de chrome, mais Kieu Van Con et Suchet ([7]) ont observé que la phase $Cr_{1-x}Te$ n'était stable qu'entre $x = 0,1$ et 0,33 environ. Si nous supposons que le produit utilisé par les premiers auteurs avait une composition voisine de $x = 0,1$, la formule (1) permet de calculer le moment résultant à partir des moments opposés des atomes Cr^{II} (4 spins) et Cr^{III} (3 spins) : 2,2 magnétons. L'ordre de grandeur est donc correct et cet accord nous a incité à reprendre l'étude magnétique des compositions $Cr_{1-x}Te$ dans l'espoir que la répartition donnée par la formule (1) permettrait une interprétation simple de leur structure magnétique.

Nous avons préparé, par réaction prolongée à 1000°C, fusion à 1250°C et refroidissement progressif très lent, le tout en ampoules de quartz scellées sous vide, des lingots de différentes compositions, ces dernières étant contrôlées par la mesure du paramètre de maille ([7]). Nous avons déterminé leur intensité d'aimantation spécifique au zéro absolu et déduit les nombres de magnétons moyens par formule $Cr_{1-x}Te$:

$x = 0,1$:	$Cr_{0,9}Te$	62 C.G.S.	2,00 μ_B
0,2 :	$Cr_{0,8}Te$	64 »	1,98 »
0,29 :	$Cr_{0,71}Te$	35 »	1,06 »
0,33 :	$Cr_{0,67}Te$	21 »	0,63 »

L'interprétation de ces résultats dépend du signe des interactions magnétiques indirectes Cr^{II}-Cr^{II}, Cr^{III}-Cr^{III} et Cr^{II}-Cr^{III}. La première est évidemment positive. Il n'y a, pour les deux autres, que trois cas possibles :

a. Cr^{III}-Cr^{III} et Cr^{II}-Cr^{III} également positives : le remplacement progressif de $3Cr^{II}$ par $2Cr^{III}$ et une lacune fait alors passer le moment résultant de 4 à 2 magnétons lorsque x croît de 0 à 0,33.

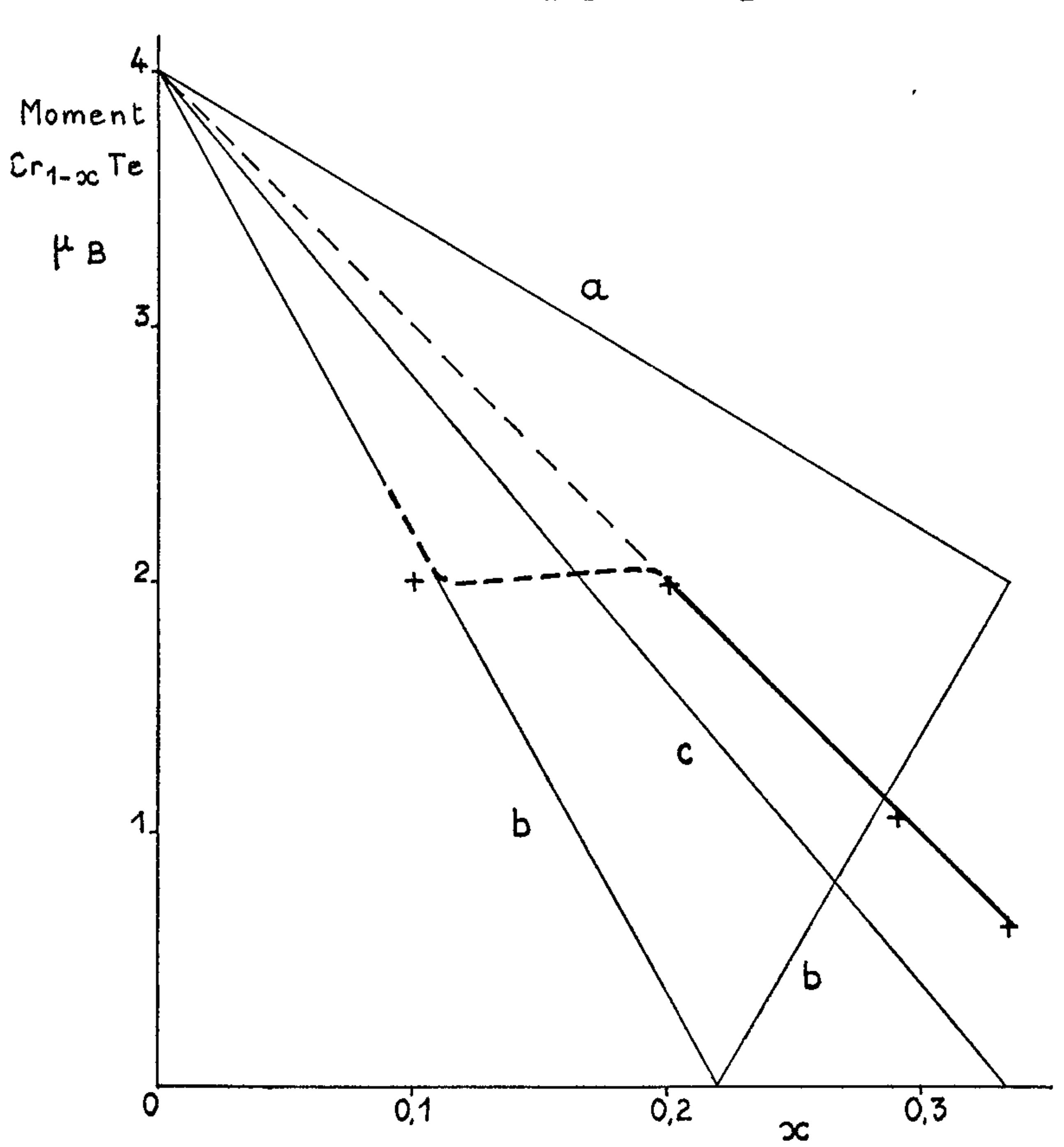
b. Cr^{III}-Cr^{III} positive et Cr^{II}-Cr^{III} négative : ce sont les deux sous-réseaux de moments opposés suggérés par Guillaud et l'on voit que le moment résultant s'annule pour $x = 0,22$.

c. Cr^{III}-Cr^{III} négative : le moment résultant se réduit à celui des atomes Cr^{II} et s'annule pour $x = 0,33$. Toutefois, pour les faibles valeurs de x, la probabilité d'interactions Cr^{III}-Cr^{III} étant négligeable, on retombe sur les cas *a* ou *b* suivant le signe des interactions Cr^{II}-Cr^{III}.

La figure représente la variation du moment résultant en fonction de x et les trois cas *a*, *b* et *c* y sont représentés en traits fins continus. Les points

expérimentaux semblent s'accorder avec le cas *c* avec les réserves suivantes : d'une part, pour $x = 0{,}1$, on retombe sur le cas *b*; d'autre part, pour $x \geqq 0{,}2$, les deux tiers des atomes Cr^{III} ont leur moment parallèle à ceux des atomes Cr^{II} et un tiers seulement a le sien antiparallèle (trait fin interrompu). Ce comportement peut être schématisé comme suit, en se référant à une maille hexagonale double :

$$x = 0{,}08 : \quad \left[\square_1 \overrightarrow{Cr^{II}_5}\right]_A \left[\overrightarrow{Cr^{II}_4} . \overleftarrow{Cr^{III}_2}\right]_B Te_{12};$$
$$x = 0{,}25 : \quad \left[\square_3 \overrightarrow{Cr^{II}_3}\right]_A \left[\overrightarrow{Cr^{III}_4} . \overleftarrow{Cr^{III}_2}\right]_B Te_{12}.$$



Les indices A et B se rapportent à deux plans cristallographiques de chrome successifs, perpendiculaires à l'axe, dont l'un est lacunaire et l'autre normal.

Une étude magnétique plus approfondie, qui tiendra compte des résultats des expériences de diffraction de neutrons actuellement en cours, sera publiée ultérieurement. Il n'est pas exclu qu'elle révèle une structure plus complexe, où les moments feraient entre eux des angles différents de 180°, mais nous avons tenu à présenter dès maintenant ces premiers résultats. Ils montrent que les propriétés magnétiques des tellurures de chrome $Cr_{1-x}Te$ peuvent être interprétées en fonction de deux groupes d'atomes de chrome comprenant respectivement $1 - 3x$ atomes à 4 spins et $2x$ atomes à 3 spins,

conformément à la formule (1). Ceci constitue une forte présomption en faveur des liaisons ionocovalentes suggérées antérieurement par l'auteur ([2]).

Nous devons d'intéressantes suggestions ainsi que les mesures d'intensité d'aimantation à M. Villers, MM. Duclos et Manca ont mené à bien la préparation délicate de lingots polycristallins massifs de composition connue, M. Kieu Van Con a vérifié leur structure et les dimensions de leur maille cristalline.

([1]) C. GUILLAUD, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 1224.
([2]) J.-P. SUCHET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2080.
([3]) C. GUILLAUD et S. BARBEZAT, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 386.
([4]) C. GUILLAUD, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 468.
([5]) C. GUILLAUD, *Thèse d'État*, Strasbourg, 1943.
([6]) M. CHEVRETON, F. BERTAUT et F. JELLINEK, *Acta Cryst.*, 16, 1963, p. 431.
([7]) KIEU VAN CON et J.-P. SUCHET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2823.
([8]) J.-P. SUCHET, *Thèse d'État*, Paris, 1961.
([9]) J.-P. SUCHET, *Chimie physique des semi-conducteurs*, Dunod, Paris, 1962; trad. russe : Univ. Léningrad (sous presse); trad. anglaise : Van Nostrand, Londres (sous presse).
([10]) J.-P. SUCHET, *Ann. Phys.* (sous presse).

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Effet d'addition de titane sur la désaccommodation de ferrites de* Mn-Zn *au voisinage de la température ambiante.* Note de M. **André Marais** et Mlle **Thérèse Merceron**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons trouvé précédemment que la désaccommodation aux environs de la température ordinaire se manifeste lorsque les ferrites contiennent simultanément du fer ferreux et des lacunes [(1), (2), (3)]. Ce phénomène a été attribué au réarrangement d'ions Fe^{2+} par l'intermédiaire des lacunes après une désaimantation dans un champ alternatif.

Dans un travail récent (4), nous avons étudié l'effet d'induction de valence du lithium sur un ferrite de Mn-Zn, qui provoque une baisse de la teneur en Fe^{2+}. Nous nous proposons d'étudier ici un autre effet d'induction de valence, celui du titane substitué au zinc dans un ferrite de Mn-Zn.

Les compositions initiales sont les suivantes :

$$(Fe_2O_3)_{0,53}(MnO)_{0,28}(ZnO)_{0,19-x}(TiO_2)_x$$

avec $x = 0,00$, 0,01, 0,02 et 0,03. Pour chaque valeur de x, il a été effectué plusieurs frittages à 1250°C pendant 4 h dans des atmosphères à différentes pressions partielles d'oxygène : 0,5, 1, 2, 5 et 10 % formant respectivement les séries 1, 2, 3, 4 et 5.

Le titane est tétravalent et, pour maintenir dans le ferrite l'équilibre des charges, il a tendance à induire du Fe^{2+} à partir de Fe^{3+} de sorte que l'ensemble des deux ions Ti^{4+}-Fe^{2+} ait une valence moyenne de 3 (5). Une conséquence immédiate de l'addition de titane est donc l'augmentation de la teneur en Fe^{2+}. Quant au degré d'oxydation γ (ou concentration en lacunes $\rho = 3/4\,\gamma$) il devrait croître par suite du mécanisme suivant. L'oxyde de titane étant substitué à l'oxyde de zinc, chaque ion titane entraîne l'apparition d'un ion de valence 3 d'où l'augmentation du degré d'oxydation.

La recherche du fer ferreux formé dans ces échantillons et le calcul du degré d'oxydation permettent d'établir la composition finale du ferrite. Pour chaque composition et chaque atmosphère de frittage on a porté, dans le tableau I, le pourcentage moléculaire de FeO formé p, la concentration en lacunes ρ et la valeur du produit $p\rho$.

On constate, comme prévu, que le pourcentage de FeO augmente avec les additions croissantes de TiO_2. En ce qui concerne la concentration en lacunes, elle passe par un minimum pour $x = 0,01$ et augmente pour $x = 0,02$ et 0,03, parce que la quantité de Fe^{2+}, formée par l'introduction

d'une molécule de TiO_2, est supérieure à celle qu'on pourrait attendre de la seule induction de valence.

TABLEAU I.

	x.	Séries. 1 (0,5 % O_2).	2 (1 % O_2).	3 (2 % O_2).	4 (5 % O_2).	5 (10 % O_2).
% mol. FeO, p...	0,00	5,10	3,80	2,96	0,52	–
	0,01	6,56	5,78	5,53	4,74	4,07
	0,02	8,21	7,45	7,20	5,77	5,56
	0,03	10,07	8,97	9,15	7,00	5,93
$\rho = \frac{3}{4}$.............	0,00	−0,009	0,002	0,008	0,026	0,083
	0,01	−0,006	−0,001	0,002	0,008	0,013
	0,02	−0,005	0,003	0,003	0,014	0,017
	0,03	−0,003	0,007	0,003	0,020	0,029
$p\rho.10^3$...........	0,00	–	7,6	24	13,5	–
	0,01	–	–	11	38	53
	0,02	–	22,4	21,6	81	95
	0,03	–	63	27,2	140	172

Pour chacun des échantillons, nous avons mesuré la désaccommodation de la perméabilité initiale DA en fonction de la température de — 60 à + 50°C. Les spectres de DA des échantillons des cinq séries sont représentés sur la figure 1. On remarque tout d'abord que T_{max} est décalé vers les basses températures lorsque x varie de 0,00 à 0,03. Le maximum, qui se situe au début à + 15°C environ, tend progressivement vers — 28°C lorsque la quantité de FeO formé atteint sensiblement 5,5 % moléculaire.

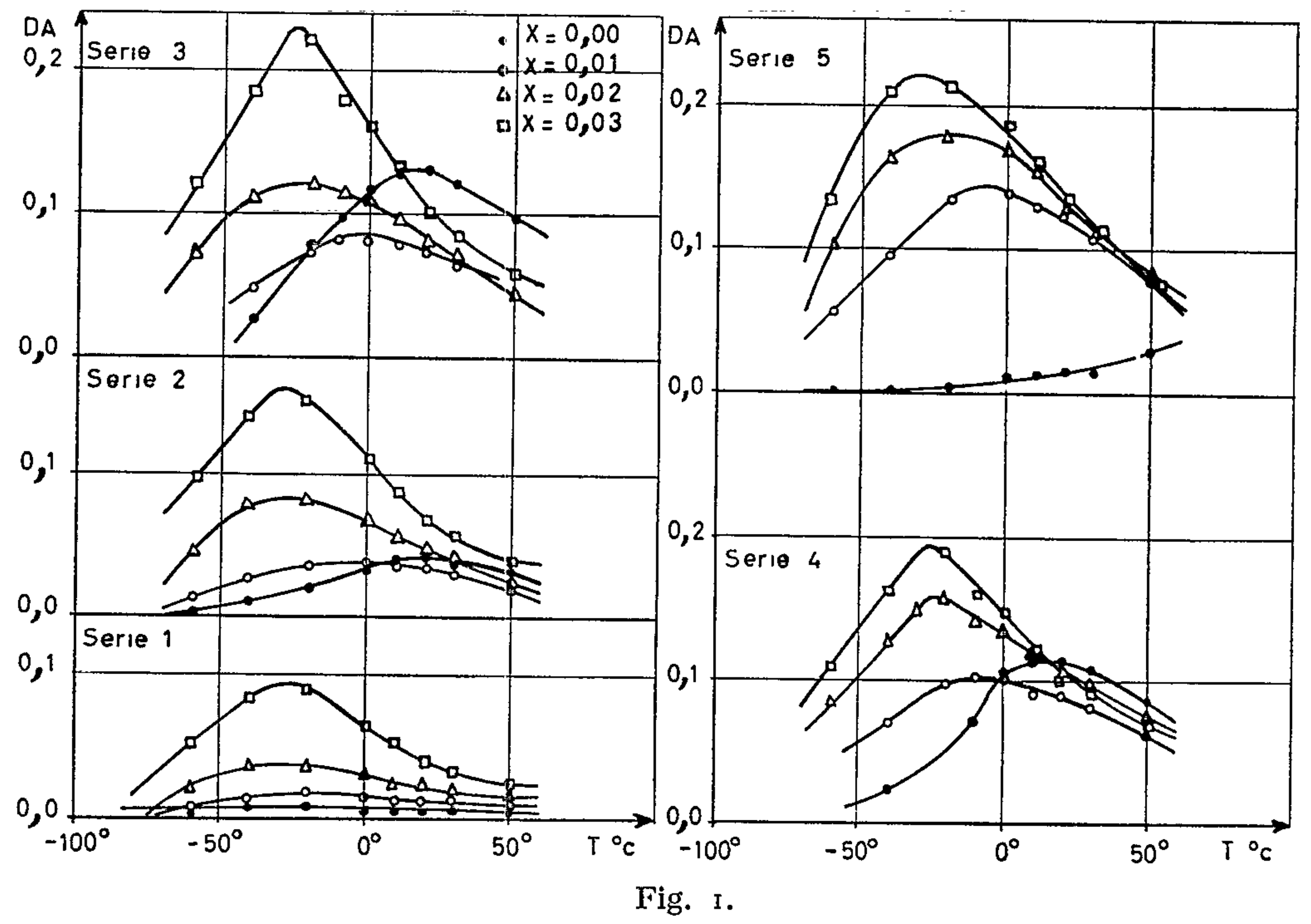


Fig. 1.

La formation importante de FeO produite par l'addition de titane, provoque un changement de signe de la constante d'anisotropie magnétocristalline : K_1 devient positif (6). Or comme nous l'avons déjà observé (2), le changement de signe de K_1 amène un décalage du DA_{max} en température.

Par ailleurs, lorsque x varie de 0,01 à 0,03, l'amplitude du maximum de la courbe $DA = f(T)$ croît par suite de l'augmentation simultanée de la teneur en Fe^{2+} et de la concentration en lacunes.

Si l'on observe les valeurs de ρ de la série 1, on remarque que celles-ci sont faiblement négatives. Nous pensons qu'il faut attacher beaucoup plus d'importance à la variation de ρ, qu'à sa valeur absolue, étant donné : le manque de précision du dosage d'une part, l'hétérogénéité du matériau d'autre part. Ce qui est certain c'est que dans la série 1, pour $x = 0,00$, nous avons la plus faible concentration en lacunes et également la DA la plus réduite. En outre, dans la série 5 ($x = 0,00$) le ferrite ne contient pas de Fe^{2+}, on constate que la DA est pratiquement nulle.

Considérons maintenant les échantillons $x = 0,00$ de chaque série, de formule $Fe_{3-0,92}\,Mn_{0,35}\,Zn_{0,37}\,O_{4+\gamma}$, frittés dans des atmosphères à différentes pressions partielles d'oxygène. ρ croît constamment et par conséquent p diminue. La variation de DA_{max} en fonction de ρ passe par un maximum. La courbe obtenue est semblable à celle trouvée par Krupicka (7) dans un ferrite de manganèse. En fait DA_{max} suit les variations du produit $p\rho$ qui peut s'écrire dans notre cas :

$$p\rho = \rho\left(1 - 0,92 - \frac{8}{3}\rho\right).$$

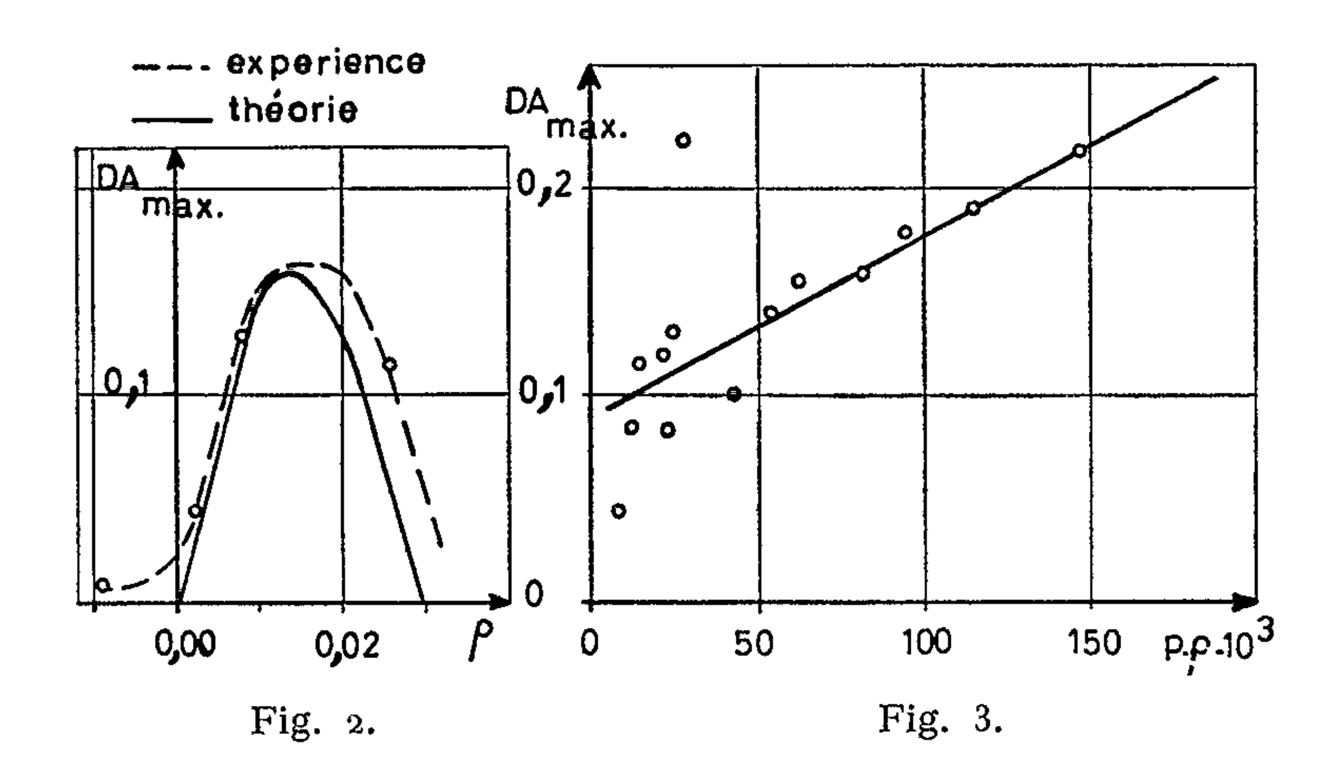


Fig. 2. Fig. 3.

Sur la figure 2, on constate un assez bon accord entre la parabole, donnée par la formule et la courbe obtenue depuis les données expérimentales.

Sur la figure 3, nous avons porté la valeur de DA_{max} en fonction du produit $p\rho$. La variation est sensiblement linéaire.

On peut donc conclure, à nouveau [(1), (2)], que l'absence d'un des deux facteurs, Fe^{2+} ou lacunes, annule la DA à la température ordinaire et que l'amplitude de celle-ci varie dans le même sens que le produit $p\rho$.

(1) A. MARAIS et T. MERCERON, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3553.
(2) A. BRAGINSKI, A. MARAIS et T. MERCERON, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, B-1, 1962, p. 300-303.
(3) S. KRUPICKA et F. VILIM, *Czech. J. Phys.*, B-11, 1961, p. 10-17.
(4) A. MARAIS et T. MERCERON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2560.
(5) VERWEY, HAAYMAN, ROMEYN et VAN OOSTERHOUT, *Philips Res. Rep.*, 5, 1950, p. 173.
(6) J. SMIT, F. K. LOTGERING et VAN STAPELE, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, B-1, 1962, p. 268-272.
(7) S. KRUPICKA, *J. Phys. Soc. Japan*, 17, B-1, 1962, p. 304-307.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Préparation et propriétés ferrimagnétiques de la solution solide :* $Mn^{2+}_{(1+x)}\,Ti^{3+}_{2(1-x)}\,Ti^{4+}_{x}\,O_4$ *pour des valeurs de x comprises entre* 0,50 et 1. Note de MM. **Gérard Villers** et **André Lecerf**, transmise par M. Louis Néel.

On décrit la méthode de préparation de la solution solide $Mn^{2+}_{(1+x)}Ti^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4$ pour des valeurs de x supérieures à 0,50. On donne les propriétés cristallines et ferrimagnétiques de spinelles correspondant à différentes compositions. On propose une interprétation des résultats obtenus.

L'objet de cette Note est de décrire la préparation, les méthodes d'analyse chimique et les propriétés cristallines et ferrimagnétiques de spinelles de formule générale $Mn^{2+}_{(1+x)}\,Ti^{3+}_{2(1-x)}\,Ti^{4+}_{x}\,O_4$ dans laquelle nous nous limiterons aux valeurs de x supérieures à 0,50.

Dans une étude précédente [1], nous avions préparé un spinelle correspondant à $x = 0{,}54$, à partir de TiO_2, $MnTiO_3$ et du manganèse métallique; nous avions schématisé les réactions par l'équation :

$$(2-3x)\,TiO_2 + 2x\,MnTiO_3 + (1-x)\,Mn \rightarrow Mn^{2+}(1+x)\,Ti^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4.$$

La valeur de x la plus élevée, accessible par cette méthode était $x = 2/3$, elle correspondait à la réduction du métatitanate :

$$\frac{4}{3}\,MnTiO_3 + \frac{1}{3}\,Mn \rightarrow Mn^{2+}_{\frac{5}{3}}Ti^{3+}_{\frac{2}{3}}Ti^{4+}_{\frac{2}{3}}O_4.$$

Pour des valeurs de x comprises entre 2/3 et 1 nous réduisons par le manganèse un mélange des deux titanates $MnTiO_3$ et Mn_2TiO_4.

L'ensemble des réactions est représenté par l'équation :

$$4(1-x)\,MnTiO_3 + (3x-2)\,Mn_2TiO_4 + (1-x)\,Mn \rightarrow Mn^{2+}_{(1+x)}Ti^{3+}_{2(1-x)}Ti^{4+}_{x}O_4.$$

Pour ces deux réductions, la température optimale de chauffe est 1100°C sous argon, les produits sont refroidis de 1100 à 700°C en 2 h, puis normalement à l'intérieur du four. Leur composition chimique a été déterminée de la façon suivante :

Les spinelles sont d'abord mis en solution par fusion prolongée au pyrosulfate de potassium suivie d'une reprise à l'acide sulfurique. Le manganèse est ensuite séparé du titane au tampon acétique. Le titane est dosé à l'état de TiO_2, avec une erreur qui n'excède pas 0,5 %, et le manganèse à l'état de pyrophosphate avec une précision de l'ordre de 1 %. Le dosage du manganèse est un peu moins précis à cause de l'action perturbatrice du tampon acétique. Dans le tableau I, on donne la gamme des compositions étudiées.

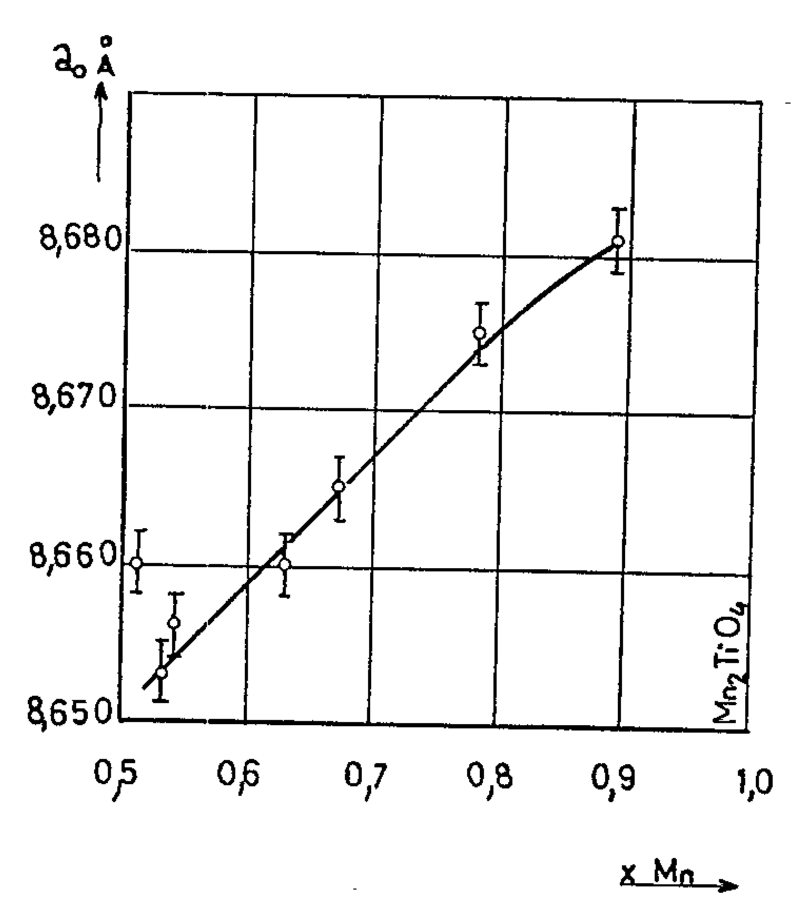

a₀ Å
8,680
8,670
8,660
8,650
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1,0
x Mn
Mn2TiO4

Fig. 1.

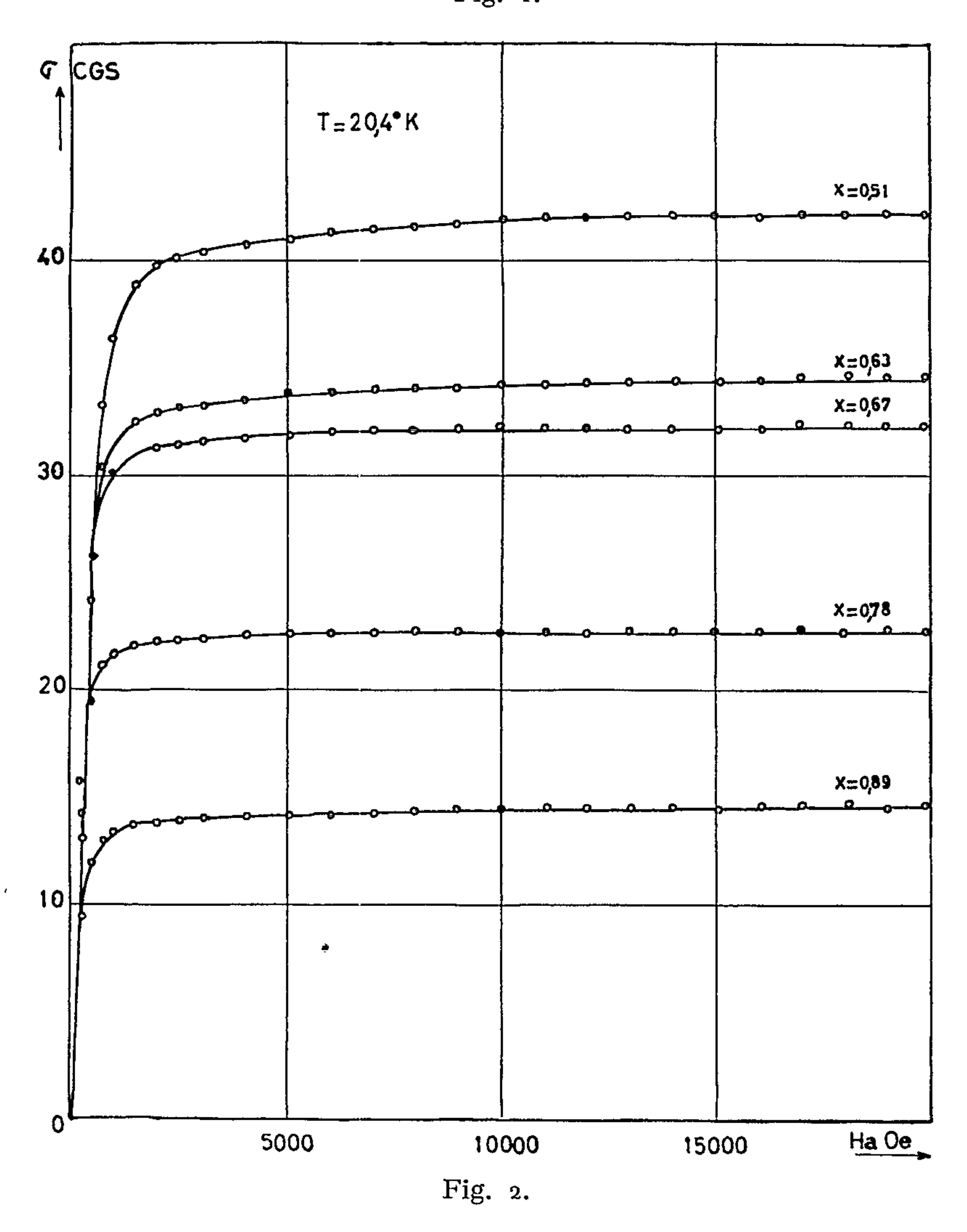

σ CGS
T = 20,4° K
x = 0,51
x = 0,63
x = 0,67
x = 0,78
x = 0,89
40
30
20
10
0
5000
10000
15000
Ha Oe

Fig. 2.

TABLEAU I.

x.	Mn^{2+}.	Ti^{3+}.	Ti^{4+}.	a_0 (Å).	σ (μ_B).
0,51	1,51	0,98	0,51	$8,66_0$	$1,7_1$
0,54	1,54	0,92	0,54	$8,65_6$	$1,4_0$
0,63	1,63	0,74	0,63	$8,66_0$	$1,4_0$
0,67	1,67	0,66	0,67	$8,66_5$	$1,3_2$
0,78	1,78	0,44	0,78	$8,67_5$	$0,9_4$
0,89	1,89	0,22	0,89	$8,68_1$	$0,6_2$

L'orthotitanate de manganèse Mn_2TiO_4 qui correspond à $x = 1$ fera l'objet d'une étude ultérieure.

Nous avons mesuré les valeurs du paramètre cristallin a_0 de ces divers spinelles et de leur saturation absolue σ_0 exprimée en magnétons de Bohr (μ_B). Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau ci-dessus.

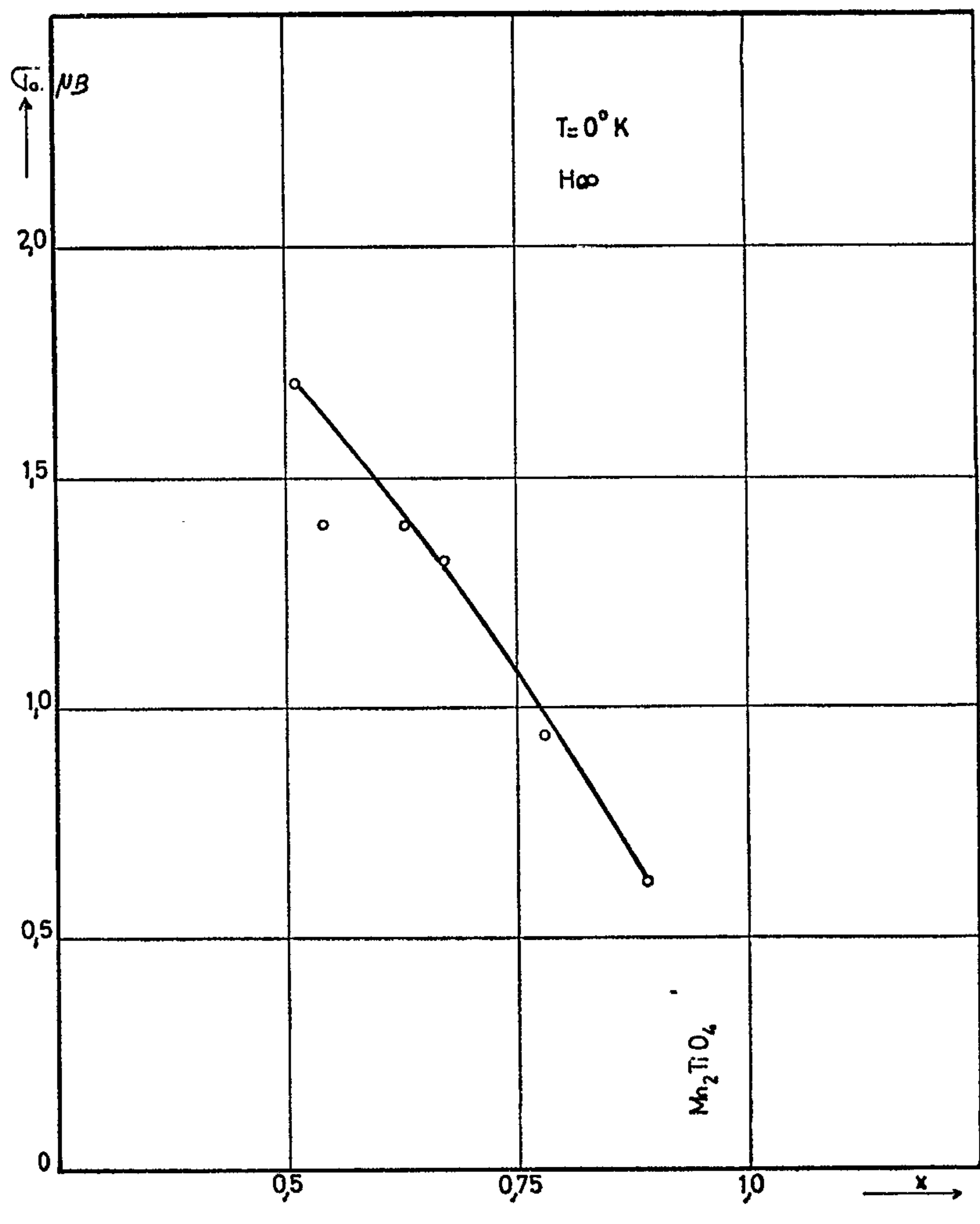


Fig. 3.

La figure 1 montre que a_0 croît en même temps que x, c'est là un effet normal : la substitution d'un ion Ti^{3+} par un ion Mn^{2+}, plus volumineux, entraîne une dilatation sensible de la maille que ne saurait compenser le remplacement d'un ion Ti^{3+} par un ion Ti^{4+}.

Sur la figure 2, nous avons représenté, pour certaines valeurs de x, la variation du moment magnétique σ par unité de masse en fonction du champ appliqué H_a à la température de l'hydrogène liquide. On remarque que ces matériaux sont pratiquement saturés dans un champ extérieur de 20 000 Oe. La courbe de la figure 3 donne la variation de la saturation absolue σ_0 exprimé en magnétons de Bohr (μ_B), en fonction de la teneur en Mn^{2+}. On constate que σ_0 diminue quand x augmente. Cette décroissance de l'aimantation peut s'expliquer de la façon suivante :

Dans une Note précédente (1), nous avions envisagé, pour justifier l'aimantation à saturation de spinelles dont la composition correspondait à $x = 0,54$, mais n'ayant pas subi les mêmes traitements thermiques, une distribution différente des cations dans les deux sous-réseaux de la maille. Nous généraliserons ici, et nous représenterons cette distribution par la relation :

$$(1-\varepsilon)\,Mn^{2+},\quad \varepsilon Ti^{4+}[2(1-x)\,Ti^{3+},\ (x+\varepsilon)\,Mn^{2+},\ (x-\varepsilon)\,Ti^{4+}]\,O_4$$

dans laquelle ε représente une petite fraction d'ions Ti^{4+} sur les sites tétraédriques, les termes entre crochets se rapportant aux sites octaédriques.

On peut supposer soit que ε reste sensiblement constant lorsque x croît, soit qu'il en est fonction. Dans les deux cas la valeur de l'aimantation spontanée des ions placés dans les cavités octaédriques augmente; d'où une diminution de la résultante des aimantations entre les sous-réseaux tétraédrique et octaédrique.

(1) A. Lecerf et G. Villers, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5073.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise*
et *Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences de Bordeaux : Talence, Gironde.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur la théorie du radiateur électromagnétique sphérique.* Note de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Les radiateurs sphérique et sphéroïdal ont été étudiés par L. Robin et P. Poincelot [1], à partir des équations de Maxwell et de la condition de Lorentz, qui établit une relation entre les potentiels scalaire et vecteur. J'ai l'intention de reprendre l'étude du radiateur sphérique en éliminant la considération des potentiels et en faisant intervenir les seules équations de Maxwell, dont je rappelle l'expression :

I. *Équations sans second membre.* II. *Équations avec second membre.*

$$(1)\quad \overrightarrow{\mathrm{rot}\,\mathrm{E}} + \frac{\partial \vec{\mathrm{B}}}{\partial t} = 0, \qquad (3)\quad \overrightarrow{\mathrm{rot}\,\mathrm{H}} - \frac{\partial \vec{\mathrm{D}}}{\partial t} = \vec{j},$$

$$(2)\quad \mathrm{div}\,\vec{\mathrm{B}} = 0, \qquad (4)\quad \mathrm{div}\,\vec{\mathrm{D}} = \rho,$$

avec des symboles dont le sens est connu, dans le système S. I. (M.K.S.A.), sous la forme rationalisée, que j'adopte dans ce qui suit.

L'unicité de la solution est assurée, d'une part, par la satisfaction des conditions aux limites [2], d'autre part par le fait que la solution s'exprime à l'aide de fonctions qui forment des systèmes orthogonaux complets.

Comme dans les publications antérieures [1], je considère un radiateur constitué par une sphère infiniment conductrice de rayon a. J'emploie un système de coordonnées sphériques (r, θ, φ), ayant pour centre celui de la sphère. J'admets que le régime sinusoïdal est établi dans tout l'espace, et que les champs et les courants varient comme $e^{\pm i\omega t}$; en outre, tous les phénomènes présentent la symétrie de révolution autour de l'axe Oz. La source est répandue sur une zone de largeur finie et non nulle, de part et d'autre de l'équateur normal à Oz, si bien que la composante $E_\theta(a, \theta)$ au voisinage du radiateur est de la forme

$$(5)\qquad E_\theta(a, \theta) = E_0\left[\Upsilon\left(\theta - \frac{\pi}{2} + \frac{\alpha}{2}\right) - \Upsilon\left(\theta - \frac{\pi}{2} - \frac{\alpha}{2}\right)\right],$$

Υ étant la fonction unité d'Heaviside. Pour réaliser cette répartition de la composante $E_\theta(a, \theta)$, qui représente l'action de la source, on peut imaginer que la sphère est coupée suivant les deux parallèles $(\pi/2)$-$(\alpha/2)$ et $(\pi/2)+(\alpha/2)$, symétriques par rapport à l'équateur, et que la partie de la sphère comprise entre les deux parallèles est enlevée et remplacée par la source.

J'appliquerai les équations de Maxwell au vide, pour lequel

$$\vec{j} = 0, \qquad \rho = 0, \qquad \vec{\mathrm{D}} = \varepsilon_0 \vec{\mathrm{E}}, \qquad \vec{\mathrm{B}} = \mu_0 \vec{\mathrm{H}},$$

ou à un diélectrique pour lequel on peut poser

$$\vec{\mathrm{D}} = \varepsilon \vec{\mathrm{E}}, \qquad \vec{\mathrm{B}} = \mu \vec{\mathrm{H}},$$

sous les réserves que comporte cette hypothèse simplificatrice. Pour résoudre le problème, il est commode de considérer le champ magnétique qui n'a qu'une composante, $H_\varphi = H$, tandis que le champ électrique a deux composantes, E_r et E_θ, qui seront déduites de H par les équations de Maxwell.

Le champ magnétique H satisfait à l'équation aux dérivées partielles :

$$\overrightarrow{\text{rot rot}\, H} - k_0^2 \vec{H} = 0 \qquad \left(k_0 = \frac{\omega}{\sqrt{\mu_0 \varepsilon_0}} = \frac{\omega}{c}\right). \tag{6}$$

L'équation (6) étant exprimée en coordonnées sphériques, la méthode de séparation des variables permet de mettre H sous la forme d'une série :

$$H(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n+1} \psi_{2n+1}^{(4)}(k_0 r)\, P_{2n+1}^1(\cos\theta), \tag{7}$$

en désignant par $\psi_n^{(4)}(t)$ la quatrième fonction sphérique de Bessel :

$$\psi_n^{(4)}(t) = \left(\frac{\pi}{2t}\right)^{\frac{1}{2}} H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}(t), \tag{8}$$

$H_\nu^{(2)}(t)$ étant la fonction de Hankel de seconde espèce, $P_n^1(\cos\theta)$ la fonction associée de Legendre de première espèce; les coefficients inconnus a_{2n+1} seront déterminés par l'expression de la condition (5) à la surface de la sphère. Développant $E_\theta(a, \theta)$ en série de fonctions $P_n^1(\cos\theta)$:

$$E_\theta(a, \theta) = E_0 \sum_{n=0}^{\infty} b_n P_n^1(\cos\theta), \tag{9}$$

je trouve ([3]) :

$$b_{2n+1} = -\frac{4n+3}{4(n+1)(2n+1)} \int_{\frac{\pi}{2}-\frac{\alpha}{2}}^{\frac{\pi}{2}+\frac{\alpha}{2}} P_{2n+1}^1(\cos\theta) \sin\theta \, d\theta \qquad (b_{2n} = 0), \tag{10}$$

soit

$$b_{2n+1} = \frac{4n+3}{2(n+1)(2n+1)} \left[P_{2n+1}\left(\sin\frac{\alpha}{2}\right)\cos\frac{\alpha}{2} + \int_{\frac{\pi}{2}-\frac{\alpha}{2}}^{\frac{\pi}{2}} P_{2n+1}(\cos\theta)\cos\theta \, d\theta \right]. \tag{11}$$

La composante $E_\theta(r, \theta)$ résulte de l'expression de H et de l'équation de Maxwell (3) qui, dans le vide, en régime sinusoïdal, s'écrit

$$\text{rot}_2 \vec{H} = i\omega\varepsilon_0 E_2 = i\omega\varepsilon_0 E_\theta; \tag{12}$$

on trouve facilement ([1])

$$E_\theta = \frac{i}{\varepsilon_0 \omega r} \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n+1} \left\{ \frac{d}{dt} [t \psi_{2n+1}^{(4)}(t)] \right\}_{t=k_0 r} P_{2n+1}^1(\cos\theta). \tag{13}$$

Exprimant la condition à la surface (5) à l'aide de (13), compte tenu de (9) et (10), on trouve, pour valeurs des coefficients inconnus a_{2n+1} :

$$(14) \qquad a_{2n+1} = i\omega\varepsilon_0 a E_0 \frac{4n+3}{4(n+1)(2n+1)} \frac{\displaystyle\int_{\frac{\pi}{2}-\frac{\alpha}{2}}^{\frac{\pi}{2}+\frac{\alpha}{2}} P_{2n+1}^1(\cos\theta)\sin\theta\, d\theta}{\left\{\dfrac{d}{dt}\left[t\psi_{2n+1}^{(4)}(t)\right]\right\}_{t=k_0 a}}.$$

On exprime de même E_r à partir des équations de Maxwell et de H. L'application des relations asymptotiques ([6]) conduit au résultat suivant : les séries qui représentent H, E_r et E_θ convergent uniformément et absolument pour $r > a$, et convergent uniformément pour $r = a$. Pour la série qui représente H, le terme général varie asymptotiquement, en valeur absolue, comme $n^{-2}(a/r)^{2n+2}$. Cette série est donc absolument et uniformément convergente partout pour $r \geqq a$. Pour les séries qui expriment E_r et E_θ, la valeur asymptotique du terme général est alternée, et varie comme $n^{-1}(a/r)^{2n+2}$, en valeur absolue. Il y a donc toujours convergence uniforme, pour $r \geqq a$, absolue pour $r > a$, et convergence (non absolue) pour $r = a$. L'impédance de rayonnement peut être déterminée par le calcul du flux du vecteur de Poynting, ainsi que dans les publications antérieures ([1]).

(*) L. Robin et P. Poincelot, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1536; L. Robin, *Ibid.*, 253, 1961, p. 1665; P. Poincelot, *Précis d'électromagnétisme théorique*, 1963 : *Étude du radiateur électromagnétique*, p. 411-432.

([1]) P. Poincelot, *Précis d'électromagnétisme théorique, critérium d'unicité*, p. 93-113.

([2]) *Ibid.*, p. 414, équ. (23-74).

([3]) L. Robin, *Fonctions sphériques de Legendre et fonctions sphéroïdales*, III, 1959, p. 263-265.

([4]) *Ibid.*, II., p. 317,

([5]) *Ibid.*, II., p. 240.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Bande fondamentale induite de la molécule* H_2 *en solution dans l'argon gazeux, liquide et solide.* Note (*) de MM. **Hai Vu**, **Merle Robert Atwood** et **Eberhard Staude**, présentée par M. Jean Lecomte.

Cette bande induite est formée de trois composantes correspondant aux transitions rotationnelles Q (J), S (o) et S (1). On a trouvé que chacune de ces composantes se décompose en trois branches P, Q, R dans la phase liquide de l'argon et ensuite en cinq branches P, *p'*, *q'*, *r'* et R dans la phase solide de l'argon. Quatre de ces cinq branches sont interprétées comme étant des bandes de phonons du réseau d'argon.

On sait que la molécule H_2 présente, à l'état comprimé, des bandes d'absorption induite dans l'infrarouge obéissant à la règle de sélection du type Raman $\Delta J = 0, \pm 2$. Cette bande se compose principalement, dans la région du fondamental de vibration ($\Delta v = 0 \rightarrow 1$), de trois composantes dues aux transitions rotationnelles : la composante Q (J) correspondant à la transition $\Delta J = 0 \rightarrow 0$, la composante S (o) à la transition $\Delta J = 0 \rightarrow 2$ et la composante S (1) à la transition $\Delta J = 1 \rightarrow 3$. Les transitions d'ordre supérieur sont faibles et négligeables au-dessous de la température ambiante. Bien que cette bande fondamentale ait été très étudiée [(1), (2), (3), (4)], aucune étude, à notre connaissance, n'a été faite sur les solutions de H_2 dans l'argon liquide et solide. Les résultats que nous présentons ici concernent le profil de cette bande fondamentale de H_2 en solution dans l'argon gazeux, liquide et solide; une étude détaillée concernant à la fois le profil, l'intensité et le déplacement de bande dans ces solutions a été faite et sera publiée prochainement. Pour éviter les interactions $H_2 - H_2$, nous avons utilisé des solutions relativement diluées (concentration = 1/125 à 1/750 pour les solutions solides), ce qui a nécessité des longueurs d'absorption d'au moins 500 mm. Une bombe de 1 m de longueur d'absorption a été ainsi utilisée, avec des fenêtres de saphir supportant 2 000 atm. Un cryostat permet de travailler entre 25 et — 195 °C. La méthode de solidification par compression pour obtenir des solides transparents sous fortes épaisseurs a été décrite [(5) et (6)]. Le spectromètre est un appareil Perkin-Elmer du type 12 G à prisme et réseau dont le globar original a été remplacé par un arc au Zr qui a permis d'opérer avec des fentes spectrales de 0,3 cm^{-1} dans la région spectrale étudiée. La température est donnée par un thermocouple soudé à la paroi de la cuve avec une précision de ± 5 °C.

Sur la figure 1, nous donnons les spectres obtenus avec des solutions renfermant 6 amagats de H_2 pur : en bas, le spectre correspond à la phase gazeuse de l'argon à + 25 °C sous 100 atm; au milieu, le spectre correspond à la phase liquide de l'argon à — 155 °C sous 100 atm, et en haut, le spectre correspondant à la phase solide de l'argon à — 195 °C sous 1500 atm.

Ces spectres, comme nous l'avons dit au début, sont formés de trois composantes superposées Q ($\mathcal{J}$), S (o) et S (1). Dans la phase liquide, chacune de ces composantes se décompose en trois branches P, Q, R; les branches P et R étant dues à des transitions translationnelles et provenant d'un moment dipolaire induit par les forces de recouvrement, tandis que la branche Q correspond à la transition simple dans une molécule H_2 et provient d'un moment dipolaire induit par les moments quadripolaires permanents de H_2. Ainsi on distingue nettement les trois branches Q_P, Q_Q et Q_R de la

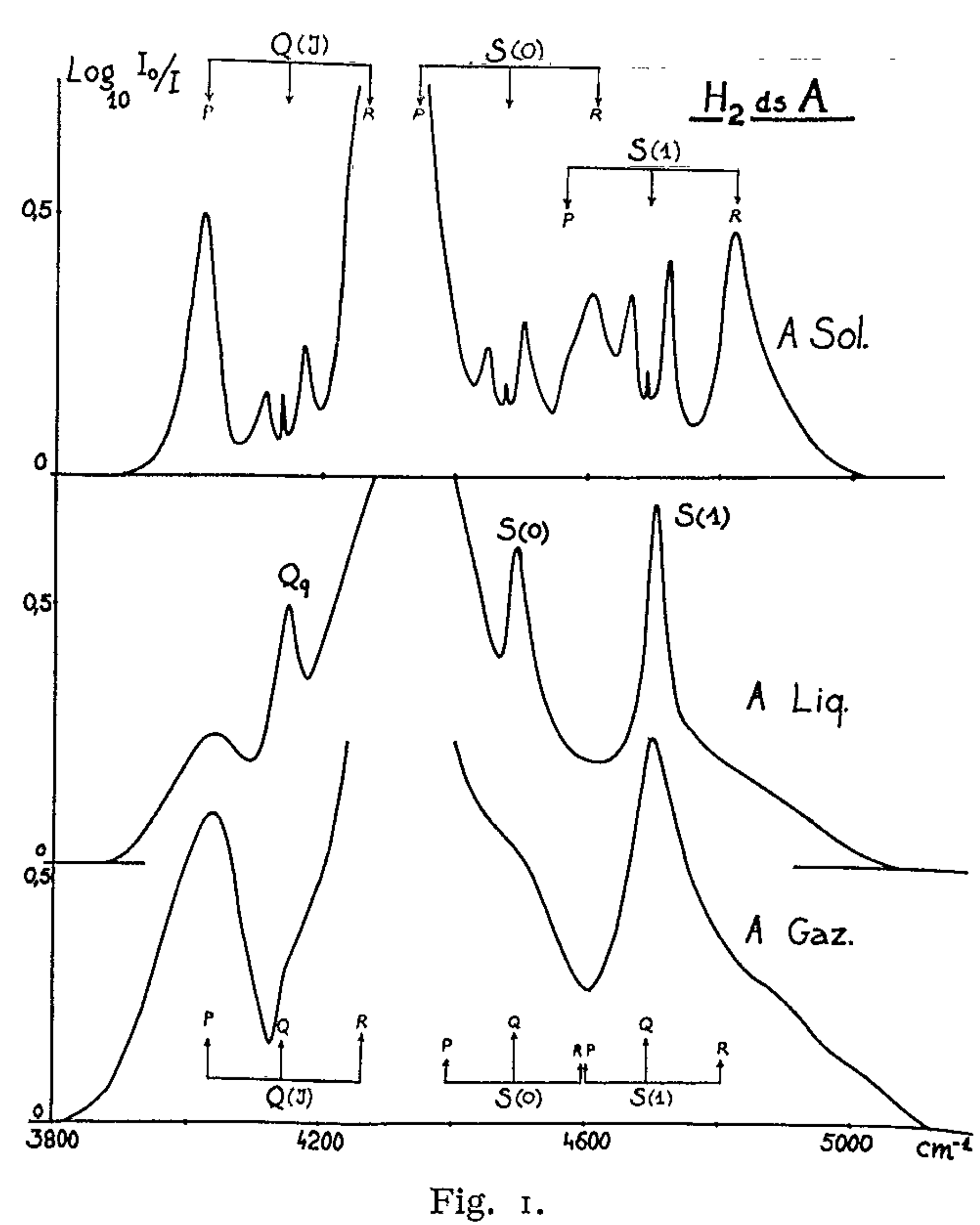


Fig. 1.

transition Q ($\mathcal{J}$). Cependant, pour les transitions S (o) et S (1), seules les branches Q sont visibles, les branches P et R étant probablement faibles et cachées. Dans la phase gazeuse, les branches Q_Q ($\mathcal{J}$) et S_Q (o) sont très peu apparentes.

Dans la phase solide de l'argon à — 195 °C, le spectre devient très complexe à cause du chevauchement des trois composantes. Une analyse détaillée du profil nous a permis cependant d'identifier les structures de chaque composante, comme l'indiquent les flèches de la figure. Sur la figure 2, nous avons représenté séparément ces trois composantes. On voit qu'en fait, dans la phase solide, chacune de ces composantes présente un profil similaire composé de cinq branches :

— une branche fine au centre de la bande, que nous appelons branche *q'* et qui correspond à la transition simple dans une molécule H_2, transition

simple dont la probabilité est très fortement réduite par la symétrie du milieu environnant [effet d'annulation, (2) et (7)];

— deux branches satellites que nous appelons p' et r', symétriquement situées de part et d'autre de q', à une distance de 26,5 cm^{-1} (distance identique à 0,5 cm^{-1} près pour les trois transitions);

— deux branches satellites que nous appelons P et R à peu près symétriquement situées de part et d'autre de q', à une distance d'environ 120 cm^{-1} (distance à peu près identique pour les trois transitions à 5 cm^{-1} près).

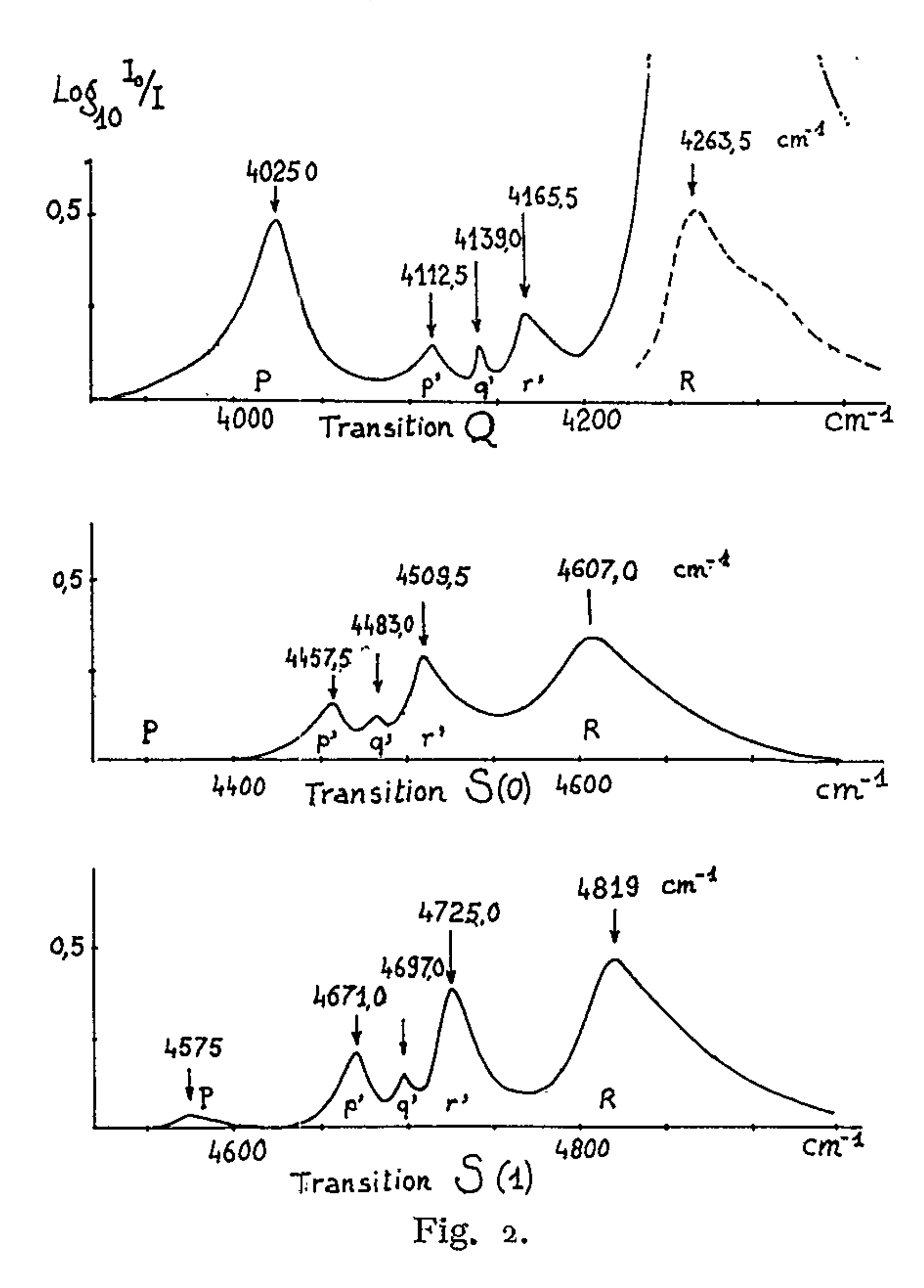


Fig. 2.

Ces deux branches correspondent bien aux branches P et R de la phase liquide. Les branches R sont de loin les plus intenses et dans le spectre de la transition Q, la branche R correspondante n'a pu être figurée entièrement. Nous avons représenté en pointillé son profil correspondant à une concentration en H_2 six fois plus faible. On voit que cette branche présente une structure. Pour la transition S (o), la branche P, probablement faible et cachée par la branche Q_Q ($\mathcal{J}$) voisine, n'a pu être observée.

Rappelons, à titre de comparaison, que les spectres de H_2 pur solide, observés par Welsh et coll. (2) sont très complexes : outre les bandes de transition simple de vibration-rotation et les bandes de phonons dues à une combinaison entre une fréquence de vibration-rotation d'une molécule de H_2 et des fréquences de vibration du réseau, on observe de très nombreuses bandes de transition simultanée entre deux molécules H_2 voisines,

transition impliquant des fréquences de vibration, de rotation et peut-être aussi des fréquences de réorientation des molécules H_2 dans le réseau cristallin (de l'ordre de quelques cm^{-1}). Le cas présent est beaucoup plus simple du fait que nous avons une solution très diluée de H_2 dans un réseau constitué de molécules monoatomiques, et que les possibilités de transition simultanée entre deux molécules H_2 voisines, sont pratiquement négligeables. Le spectre ne peut donc se composer que de bandes dues aux transitions simples, effectuées par une molécule H_2 isolée et de bandes de phonons du réseau d'argon. Ainsi, dans chaque composante (Q ou S), la branche q' située au centre peut être interprétée comme correspondant à la transition simple (très fortement diminuée par l'effet d'annulation dans le solide), tandis que les quatre branches satellites qui l'entourent, soit plus de 99 % de l'intensité totale, seraient dues aux vibrations du réseau d'argon. Ces bandes de phonons seraient donc composées de deux groupes de branches, le groupe p', r' d'une part et le groupe P et R de l'autre, chaque groupe étant lui-même formé de deux branches disposées symétriquement (du point de vue de fréquence) autour de la transition simple q' (centre de bande). Le groupe p', r' correspondrait donc à une fréquence vibrationnelle du réseau d'argon de 26,5 cm^{-1}, tandis que le groupe P, R correspondrait à une fréquence de 120 cm^{-1} environ. Ces deux fréquences 26,5 et 120 cm^{-1} sont respectivement à peu près la moitié et le double de la fréquence maximale de Debye relative au réseau d'argon (58,65 cm^{-1}).

Remarquons que, dans H_2 pur solide, Welsh et coll. n'ont observé qu'un groupe de bandes de phonon au lieu de deux, groupe réduit d'ailleurs à une seule branche R, la branche P étant certainement extrêmement faible à la température de leur expérience (4 °K) et que, par ailleurs, la fréquence de cette bande de phonon correspond à peu près à la fréquence maximale de Debye relative au réseau d'hydrogène pur.

Malheureusement, les résultats actuels sont encore trop succincts, et il ne nous est pas possible de discuter plus loin sur ces divergences, d'une part, ni sur la nature des deux fréquences, que nous avons observées, d'autre part. Nous nous contentons de cette discussion sommaire, en attendant qu'une étude expérimentale plus détaillée nous donne une idée plus précise sur le mécanisme d'induction de ces bandes de phonons.

(*) Séance du 19 août 1963.

(1) W. F. J. HARE et H. L. WELSH, *Can. J. Phys.*, 36, 1958, p. 88.
(2) H. P. GUSH, W. F. J. HARE, E. J. ALLIN et H. L. WELSH, *Can. J. Phys.*, 38, 1960, p. 176.
(3) R. COULON, *J. Rech. C. N. R. S.*, 9, n° 45, 1958, p. 305.
(4) R. COULON, L. GALATRY, J. ROBIN et B. VODAR, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 728.
(5) H. VU, *J. Rech. C. N. R. S.*, 11, n° 53, 1960, p. 313.
(6) H. VU, M. R. ATWOOD et B. VODAR, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2671.
(7) J. VAN KRANENDONK, *Physica*, 23, 1957, p. 825.

(*Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHYSIQUE DU SOLIDE. — *Étude de contacts redresseurs monocristallins cuivre-oxyde cuivreux.* Note de Mme **Josiane Bougnot**, MM. **Jean-Pierre Fillard** et **Clément Uny**, présentée par M. Louis Néel.

Les auteurs étudient les caractéristiques courant-tension et l'effet photovoltaïque présentés par des contacts redresseurs cuivre-oxyde cuivreux monocristallins et déterminent les paramètres physiques de ces contacts.

Dans une Note précédente [1] nous avons donné une méthode de fabrication de contacts monocristallins cuivre-oxyde cuivreux par oxydation épitaxique de plaquettes de cuivre monocristallin orientées suivant le plan (111). Nous donnons ici les résultats de l'étude expérimentale de quelques contacts et proposons une interprétation.

A. Caractéristiques courant-tension. — *a. Expériences.* — Ces expériences ont consisté à mesurer l'intensité du courant qui traverse les contacts pour des valeurs régulièrement croissantes de la tension appliquée en polarisation directe, puis en polarisation inverse.

b. Interprétation. — Pour expliquer le comportement électrique de ces contacts nous avons utilisé la théorie de la diode et avons supposé une répartition uniforme d'impuretés dans la barrière (barrière de Schottky).

En désignant par E_F l'énergie relative au niveau de Fermi, V_D la hauteur de la barrière de potentiel vue du semi-conducteur, E_V l'énergie relative au niveau supérieur de la bande de valence et, si V est la tension appliquée, la valeur de la densité de courant I est donnée par [2] :

$$I = J_S\, e^{\frac{\alpha q (V_D - V)^{\frac{1}{4}}}{kT}} \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right], \tag{1}$$

où nous avons posé

$$J_S = pq \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{qV_D}{kT}},$$

$$\alpha = \left[\frac{q^3 N}{128\, \varepsilon^3 \pi^2} \right]^{\frac{1}{4}},$$

J_S est la densité du courant de trous allant du métal vers le semi-conducteur, p la densité des trous dans le Cu_2O, m^* la masse effective des trous libres, $\varepsilon \simeq 10\, \varepsilon_0$ la constante diélectrique du Cu_2O et N la densité dans la barrière des centres chargés négativement.

En comparant les résultats expérimentaux à l'expression théorique (1) il est facile de déterminer α, c'est-à-dire N, et J_S *pour les fortes tensions de polarisation inverse* ($V < 0$ et $|V| \gg V_D$, $|V| \gg kT/q$) et V_D *pour les faibles tensions de polarisation directe et inverse* ($|V| \ll kT/q$, $|V| \ll V_D$).

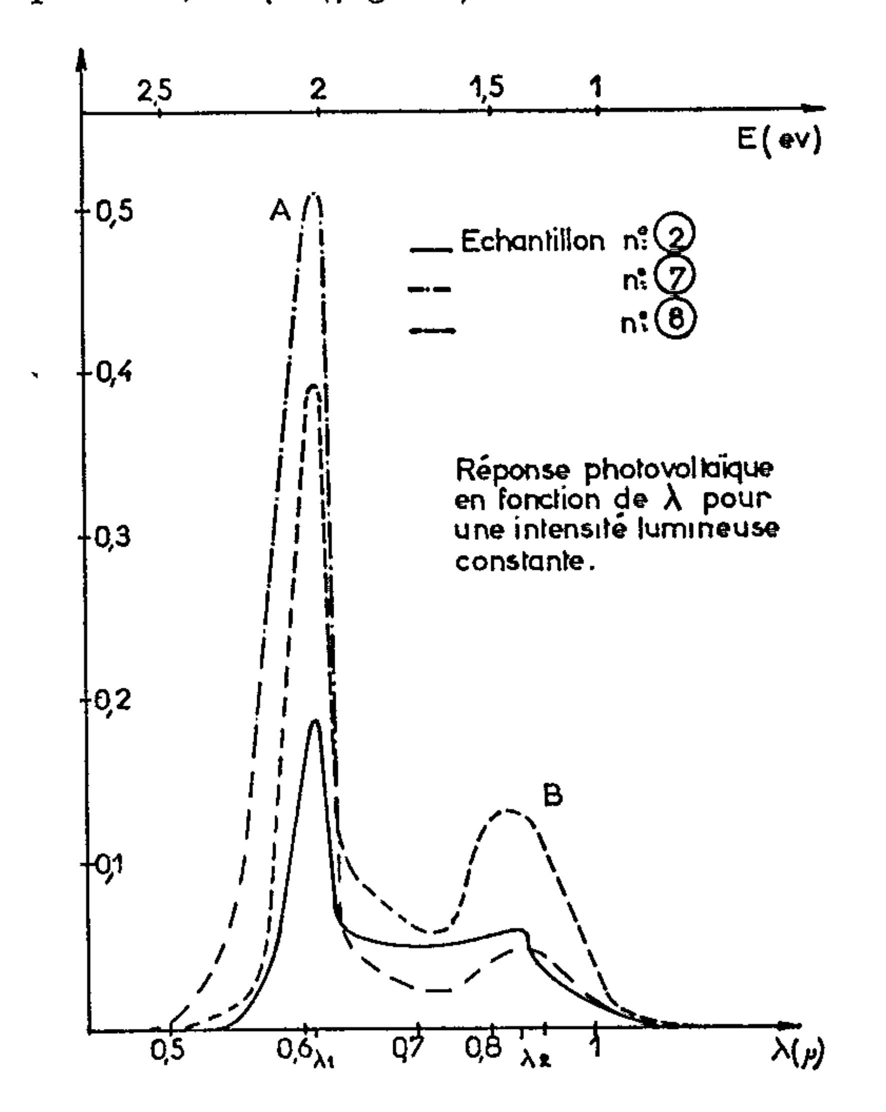
La connaissance de α, N, J_S et V_D nous permet facilement de calculer p et $(E_F - E_V)$ (tableau I).

TABLEAU I.

Échantillon.	N (m³).	p (m³).	$(E_F - E_V)$ (eV).
1	3 . 10^{24}	1,8 . 10^{17}	0,470
2	2,7 »	3 »	0,460
3	5 »	2,8 »	0,470
4	4 »	2,37 »	0,475
5	4 »	2,9 »	0,460
6	4 »	2,9 »	0,457
7	3 »	1,5 »	0,473
8	2,7 »	3 »	0,460

Remarque. — Une erreur de 10 % dans la détermination de α ou de J_S conduit pour V_D à une erreur de 100 %, nous avons adopté $V_D = 200$ mV comme valeur moyenne pour nos contacts.

B. MESURES D'EFFET PHOTOVOLTAÏQUE. — *a. Expériences.* — Ces expériences sont destinées à obtenir quelques indications sur la structure de bande du Cu_2O; elles ont consisté à déterminer les maximums de tension qui apparaissent aux bornes de ces contacts lorsqu'on les éclaire par une radiation incidente de longueur d'onde variable. Dans la région que nous avons pu explorer (0,2 à 2 μ) nous avons trouvé deux maximums : A pour 0,61 μ, B pour 0,85 μ (*figure*).



b. Interprétation. — Cet effet photovoltaïque est dû à une forte génération de paires électrons-trous qui se produit lorsque l'énergie E de la radiation incidente correspond à une transition possible d'élec-

trons d'un niveau sur un niveau d'énergie supérieure. Le maximum A ($E = 2{,}03$ eV) met en évidence la largeur de la bande interdite du Cu_2O et B ($E = 1{,}46$ eV) correspond à un niveau B, situé dans la bande interdite à $2{,}03 - 1{,}46 = 0{,}57$ eV au-dessus de la bande de valence. Des auteurs [(3), (4)] ont mis également en évidence un niveau E_2 situé à 0,3 eV au-dessus de la bande de valence, nous ne l'avons pas observé, mais il a pu rester masqué par les queues des pics A et B.

TABLEAU II.

Échantillon.	Densité des lacunes de cuivre (m^3).	Densité des lacunes d'oxygène (m^3).
1	$3 \cdot 10^{24}$	$2 \cdot 10^{23}$
2	2,78 »	2,08 »
3	5,1 »	5 »
4	4 »	1 »
5	4,3 »	3,26 »
6	4 »	4 »
7	3,06 »	3,06 »
8	3,09 »	2,24 »

Il est généralement admis que l'existence des niveaux profonds E_1 et E_2 est due à la présence de lacunes d'ions Cu^+ (niveau E_1) et d'ions O^{--} (niveau E_2) dans le réseau de Cu_2O (5). Il nous a été possible d'évaluer la densité de ces lacunes (tableau II) en écrivant qu'on a la neutralité électrique dans le Cu_2O loin du contact et que la concentration des lacunes ionisées dans la barrière est égale à N.

(1) J. Bougnot et C. Uny, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 662.
(2) H. K. Henisch, *Rectifying semi-conductors contacts*, Butterworths, Sc. Public., London, 1957, p. 111.
(3) J. Bloem, *Philips Res. Repts.*, 13, 1958, p. 167.
(4) G. F. Garlick, *Hand. Physik.*, 19, Springer, Berlin, 1956, p. 377.
(5) C. Wagner, *Z. Physik. Chem.*, B, 21, 1933, p. 25.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre quadripolaire du complexe d'addition* $C_6H_5Br.Br_2$. Note (*) de MM. **Marcel Read**, **René Cahay**, **Pierre Cornil** et **Jules Duchesne**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les transitions quadripolaires pures de $^{79,81}Br$ dans le complexe d'addition $C_6H_5Br.Br_2$ sont observées à la température de 77°K. Les déplacements par rapport aux fréquences qui caractérisent les deux composants indépendants permettent d'analyser la structure électronique du complexe en relation avec le transfert de charge qui régit sa stabilité.

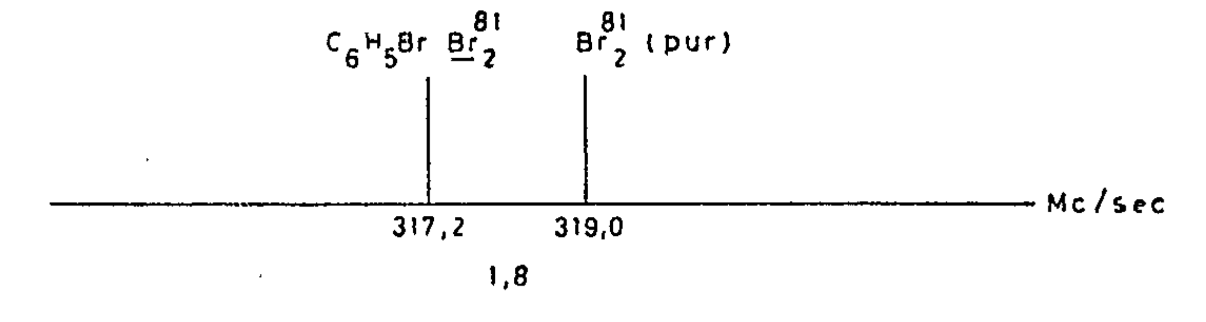
Les complexes d'addition appartiennent à une classe de substances, dont la structure présente un intérêt particulier, en relation avec le problème de transfert de charges, selon la théorie, actuellement acceptée, de Mulliken ([1]). Les résultats expérimentaux, accumulés récemment sur cette question ([2]), spécialement dans le groupe aromatique-halogène, n'ont cessé de confirmer l'idée en cause. Ensuite d'une discussion avec le Professeur L. d'Or, qui a attiré notre attention sur ces substances, il nous a paru que la spectroscopie quadripolaire pure était particulièrement susceptible de contribuer efficacement à l'analyse de leur structure. C'est pourquoi notre choix s'est d'abord porté sur le $C_6H_5Br.Br_2$, qui présentait l'avantage de permettre à la fois l'observation des transitions quadripolaires dans les deux composants du complexe et, partant, l'étude des deux structures perturbées. Le spectrographe radioélectrique utilisé dans notre laboratoire s'inspire des montages mis au point pour la première fois par Dehmelt et Krüger ([3]).

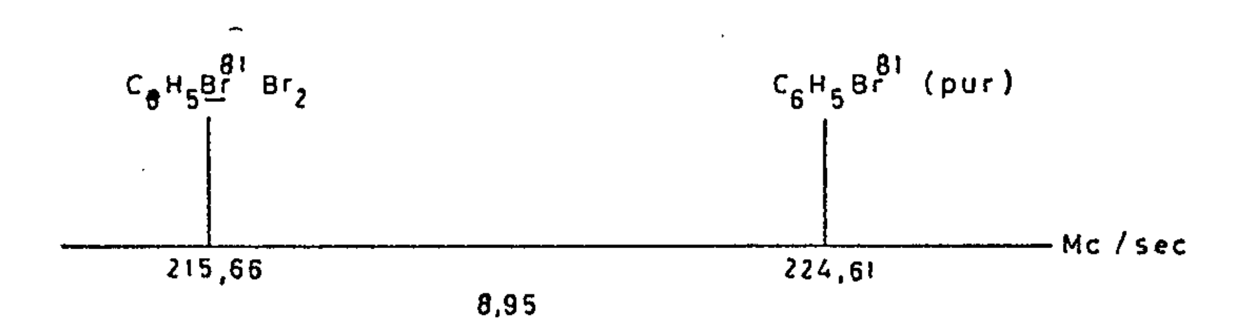
L'échantillon, introduit dans un tube de pyrex de 15 mm de diamètre, est localisé dans une self formant une partie du circuit oscillant d'un oscillateur à superréaction. Celui-ci est modulé en fréquence (110 Hz) par un condensateur vibrant, ce qui permet l'enregistrement de la dérivée première des raies d'absorption après amplification et détection synchrone. Le découpage extérieur opère à environ 1 °/₀₀ de la fréquence de l'oscillateur principal. Le domaine couvert par le spectrographe correspond à des fréquences de 150 à 340 MHz, permettant ainsi l'étude des transitions quadripolaires des atomes $^{79,81}Br$, lorsque ceux-ci sont introduits dans des liaisons qui ne sont pas trop ioniques.

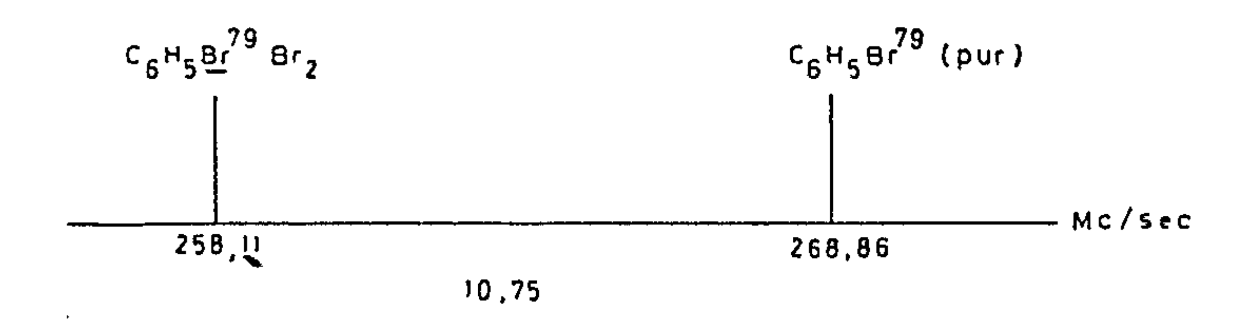
Dans la figure 1 ([4]), on a représenté les déplacements en fréquence, observés à la température de 77°K dans le complexe en cause, par rapport aux valeurs correspondantes de ses constituants, à savoir le brome et le bromobenzène en phase solide [([3]), ([5])].

Il est tout à fait remarquable d'observer que, selon des résultats récents qui seront publiés ultérieurement, l'abaissement de fréquence, qui s'élève à 1,8 MHz dans le cas de la molécule de brome du complexe étudié ici, prend une valeur seulement égale à environ 100 kHz pour le complexe benzène-brome. Cette divergence exprime clairement que le brome aroma-

tique joue un rôle important dans la structure en cause ici. Qu'il en soit bien ainsi est renforcé singulièrement par le fait que le déplacement en fréquence dans le cas du bromobenzène lui-même (8,95 et 10,75 MHz selon l'isotope) représente une variation de 4 % du couplage nucléaire quadripolaire, c'est-à-dire un accroissement d'ionicité de la liaison C—Br d'environ 3 %. Par ailleurs, le fait que nous n'ayons pas observé deux raies correspondant à la molécule de brome semble indiquer qu'au moins, dans les limites de la largeur de la raie (30 kHz), la dissymétrie électrique de la molécule est







$C_6H_5Br \cdot Br_2$ (77°K)

négligeable. Cela suggérerait que le complexe d'addition présente, en phase cristalline, un degré élevé de symétrie.

Toutefois, l'un de nous ([6]), a analysé récemment la dépendance des fréquences de résonance quadripolaire vis-à-vis de variations de la distance internucléaire, spécialement pour les liaisons carbone-halogène. En supposant que les résultats quantitatifs obtenus puissent s'appliquer au cas actuel, on trouve que la diminution de fréquence de 1,8 MHz, observée en passant du brome pur au complexe, devrait traduire une variation de distance interatomique de l'ordre de 0,01 Å. Il semblerait même qu'il s'agisse d'une contraction; mais cette conclusion doit être acceptée avec réserve jusqu'à ce qu'une analyse plus approfondie de la question puisse être entreprise.

En ce qui concerne le problème du transfert de charge proprement dit, l'examen de l'effet Stark sur les raies quadripolaires correspondantes, actuellement entrepris dans notre laboratoire, selon une méthode que nous avons développée ailleurs (7), devra nous permettre d'en faire une étude quantitative directe en liaison avec les polarisabilités moléculaires.

(*) Séance du 26 août 1963.

(1) R. S. MULLIKEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 600 et 74, 1952, p. 811; *J. Chem. Phys.*, 56, 1952, p. 801.

(2) *Voir* G. BRIEGLEB, Elektronen-Donator Acceptor-Komplexe, Springer Verlag, Berlin, 1961.

(3) H. G. DEHMELT et H. KRÜGER, *Z. Phys.*, 129, 1951, p. 401.

(4) Les atomes de brome soulignés sont ceux qui correspondent à la fréquence de transition quadripolaire mentionnée.

(5) S. KOJIMA, K. TSUKADA, S. OGAWA, A. SHIMAUCHI, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1415.

(6) J. DUCHESNE, *Arch. Sc.*, 10, fasc. spéc., 1957, p. 257.

(7) J. DUCHESNE, M. READ et P. CORNIL, *J. Phys. Chem. Solids* (sous presse); M. READ, P. CORNIL et J. DUCHESNE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5331.

(Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège, Cointe-Sclessin, Belgique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et la réactivité de quelques cyano-2 propène-2 nitriles et des dicyano-2.3 propane nitriles correspondants.* Note de MM. **Jean-Pierre Almange** et **Robert Carrié**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'addition nucléophile de l'ion CN^- sur les cyano-2 propène-2 nitriles conduit aux dicyano-2.3 propane nitriles dont les constantes d'ionisation ont été déterminées. L'évolution de ces composés en milieu basique a été étudiée.

Dans le cadre de l'étude de la réactivité et des propriétés physico-chimiques des composés de formules (I) et (II) pour lesquels A et B sont des groupements nitrile, amide, ester ou acide, nous avons été conduits à préparer les dinitriles éthyléniques (III) et les trinitriles (IV)

(R) (R′) C=C (A) (B) (I)	(R) (R′) C(CN).CH (A) (B) (II)
(R) (R′) C=C(CN)$_2$ (III)	(R) (R′) C(CN).CH(CN)$_2$ (IV)

La présente Note concerne les composés pour lesquels : $R = C_6H_5$, $R' = H$; $R =$ para-X C_6H_4, $R' = CH_3$ avec $X = H$, CH_3O, NO_2; $R = R' = C_6H_5$.

1. *Dinitriles éthyléniques* (III). — *a*. Ces composés sont obtenus lors de la condensation du malonitrile sur la cétone ou l'aldéhyde correspondant :

— suivant la méthode de Brandon et Gardner ([1]) pour $R = C_6H_5$, $R' = H$;

— suivant la méthode de Cope ([2]) pour les autres composés à l'exception du dérivé nitré ($R = NO_2.C_6H_4$, $R' = CH_3$) obtenu par la méthode de Mowry ([3]).

Les rendements sont d'environ 80 %. Le dinitrile pour lequel $R = CH_3O.C_6H_4$, $R' = CH_3$ a été préparé pour la première fois (F 80°), le dérivé nitré fond à 89-90°, la littérature signale 154°.

b. En milieu basique les composés (III) se transforment intégralement en cétones (R) (R′) C=O avec coupure de la liaison éthylénique. La cinétique de cette réaction suivie par spectrophotométrie ultraviolette a été étudiée à 25°, dans des milieux hydroalcooliques tamponnés (40 % d'éthanol en volume). La densité optique du mélange réactionnel est déterminée à la longueur d'onde λ du maximum d'absorption du dinitrile (III) et pour des temps de réaction variables. Le calcul de la concentration c du composé (III) au temps t a été effectué en tenant compte de l'absorption de la cétone et du malonitrile. Une étude préalable de l'évolution du malonitrile dans le milieu réactionnel a été nécessaire; l'absorption de ce composé ne varie pratiquement pas avec le temps pour des longueurs d'onde supérieures à 290 mμ.

La réaction est du premier ordre par rapport au dinitrile (III).

Les constantes de vitesse relatives à différents pH figurent au tableau suivant. Elles ont été calculées au moyen de la relation $K = (1/t) \log_e(c/c_0)$, c_0 désignant la concentration initiale du dinitrile. Le temps t est exprimé en secondes.

R.	R'.	pH........ / λ (mμ).	8,05.	9,05	10,05.	11,05.
C_6H_5	H.........	310	$3,0.10^{-4}$	$7,0.10^{-4}$	$3,6.10^{-3}$	$2,7.10^{-2}$
C_6H_5	CH_3.......	292,5	$1,7.10^{-5}$	$3,6.10^{-5}$	$2,0.10^{-4}$	$1,4.10^{-3}$
C_6H_5	C_6H_5......	324	–	–	$3,2.10^{-6}$	$3,2.10^{-5}$

L'évolution du dinitrile monophénylé a été étudiée récemment par Pataï et Rappoport (4) dans des conditions différentes des nôtres.

2. *Trinitriles* (IV). — *a.* Traités par KCN, soit à froid dans le mélange eau-tétrahydrofuranne (dérivés monophénylé et phényl méthylé avec $X=NO_2$), soit à l'ébullition commençante en solution hydroalcoolique, les dinitriles éthyléniques (III) conduisent aux trinitriles (IV) avec des rendements quantitatifs. Les composés (IV) pour lesquels $R = XC_6H_4$ et $R' = CH_3$ ne sont pas signalés dans la littérature : $C_{12}H_9N_3$, F 132-133°; $C_{13}H_{11}N_3O$, F 114-115°; $C_{12}H_8N_4O_2$, F 127°.

b. Par action de H_2SO_4 concentré (93 à 98,5 %) à froid pendant 24 h, le trinitrile (IV) monophénylé ($R = C_6H_5$, $R' = H$) est transformé en triamide (V), F 279-280°. Les autres trinitriles donnent les imides amides (VI). Les composés (VI) avec $R = XC_6H_4$, $R' = CH_3$ ont déjà été obtenus par une autre méthode (5). Le composé diphénylé cristallise avec une molécule d'eau (6)

$C_6H_5CH(CONH_2).CH(CONH_2)_2$ (V)

(R)(R')C——CHCONH₂ / | | / CO CO / \ NH / (VI)

c. En milieu alcalin, le trinitrile (IV) se décyanure et le dinitrile éthylénique (III) formé conduit à la cétone correspondante. Les études cinétiques actuellement en cours montrent que la décyanuration se manifeste déjà dans des milieux tampons de pH égal à 8,05.

d. Dans le but de discuter les résultats de la cinétique de l'évolution des trinitriles (IV) en milieu basique, nous avons déterminé leurs constantes d'ionisation dans le mélange eau-éthanol (40 % d'éthanol en volume). L'hydrogène en position α des groupements nitriles manifeste une acidité suffisante pour que le pK puisse être mesuré par la méthode potentiométrique.

Les résultats figurent au tableau suivant :

R.........	C_6H_5.	XC_6H_4.			C_6H_5.
		$X = NO_2$.	H.	CH_3O.	—
R'........	H.	CH_3.	CH_3.	CH_3.	C_6H_5.
pK................	7,19	5,57	6,69	6,92	5,75
$K.10^7$.............	0,65	26,9	2,04	1,20	17,8

Le présent travail a permis de dégager les résultats suivants :

a. Les trinitriles (IV) comme les dicyano-2.3 propanoates d'éthyle (5) se décyanurent en milieu basique par l'intermédiaire de l'ion mésomère correspondant; cette décyanuration ne se manifeste pas en milieu acide. L'étude cinétique de l'évolution des trinitriles aux pH alcalins est possible, elle ne pouvait être envisagée pour les dicyano-2.3 propanoates d'éthyle en raison de la transformation de ces composés suivant deux voies compétitives.

b. L'étude de la coupure des dinitriles (III) en milieu alcalin met en évidence l'influence déterminante des facteurs stériques, au sens de Kerhmann, des radicaux R et R′ sur la vitesse de cette réaction dont le mécanisme a été précédemment discuté (4).

c. L'ordre de classement des acidités est le même pour les trinitriles et pour les esters dinitriles correspondants (5). La substitution d'un groupement ester par un groupement nitrile renforce, comme attendu, l'acidité de ces composés. Le trinitrile monophénylé a une constante anormalement faible. Ce résultat n'a pas encore reçu d'interprétation.

(1) R. L. Brandon et P. D. Gardner, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1704.

(2) A. C. Cope, C. M. Hofmann, C. Wyckoff et E. Hardenbergh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3453.

(3) D. T. Mowry, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 3452.

(4) S. Patai et Z. Rappoport, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 377.

(5) R. Carrié, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1962.

(6) A. Foucaud, Travaux non publiés.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure chimique des pélargones A et B, cétones sesquiterpéniques isolées de l'huile essentielle de géranium Bourbon.* Note de MM. **Robert E. Wolff, James Chien-Nan Ma** et **George Lukas**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous proposons la structure I pour la pélargone A; la pélargone B serait épimère en α du groupement cétonique.

Romanuk, Herout, Sorm, Naves et Tullen [1] viennent de communiquer leurs travaux sur une cétone sesquiterpénique $C_{15}H_{22}O_2$, la *pélargone*, isolée de l'huile essentielle de géranium Bourbon : cela nous incite à publier les résultats de nos recherches en cours sur les cétones sesquiterpéniques de cette même huile essentielle.

Le résidu obtenu après séparation par distillation sous vide des fractions les plus volatiles (90 %) de l'huile essentielle, a été traité par le réactif T de Girard : on obtient une fraction cétonique représentant 2 % de ce résidu. La chromatographie gaz-liquide indique la présence de deux substances principales à volumes de rétention voisins, que nous avons nommées, dans l'ordre de leur élution, *pélargone* A et *pélargone* B (dans les proportions : 55 % de A et 45 % de B, environ). Ces deux cétones peuvent être séparées, avec difficulté, par chromatographie sur colonne. Elles ont les propriétés suivantes :

Pélargone A : $C_{15}H_{22}O_2$; Poids moléculaire déterminé par spectrométrie de masse : 234; $É_{0,05}$ 60-62°. Spectre ultraviolet : λ_{max} 219 mμ; ε 7 400 (éthanol); $[\alpha]_D^{26}$ — 105° (chloroforme, $c = 0,6$). Dispersion rotatoire : effet Cotton négatif ($[\alpha]_D$ — 88°; $[\alpha]_{305\,m\mu}$ — 1547°; $[\alpha]_{290\,m\mu}$ — 500°) (mesures dues à M. le Professeur Ourisson, Strasbourg). Spectre infrarouge : bande C=O à 1715 cm^{-1}; pas de bande —OH. Mono-2.4 dinitrophénylhydrazone, F 98°; monosemicarbazone, F 150-153°. Il est probable que cette cétone est la même que celle étudiée par les auteurs cités plus haut [1]; elle semble avoir déjà été isolée par Sfiras [2].

Pélargone B : $C_{15}H_{22}O_2$; $É_{0,1}$ 81-83°. Spectre ultraviolet : λ_{max} 219 mμ; ε 8 500 (éthanol); $[\alpha]_D^{24}$ + 49° (chloroforme, $c = 1,5$). Dispersion rotatoire : effet Cotton positif ($[\alpha]_D$ + 59°; $[\alpha]_{305\,m\mu}$ + 1266°; $[\alpha]_{290\,m\mu}$ + 189°). Spectre infrarouge : bande C=O à 1720 cm^{-1}; pas de bande —OH. Monosemicarbazone, F 160-164°.

Ces deux cétones sont épimères en une position α du groupement cétonique : en effet, en traitant par une base le mélange des deux cétones tel qu'on l'isole de l'huile essentielle, on obtient un mélange des deux cétones, mais en proportions : 85 % de A et 15 % de B (chromatographie gaz-liquide). De plus, les spectres infrarouges des deux cétones sont pratiquement identiques, ainsi que leurs spectres de masse. La suite des travaux a donc été effectuée sur ce produit d'épimérisation.

A la suggestion de M. le Professeur G. Büchi (M. I. T., Cambridge, U. S. A.), nous envisageons pour la pélargone A la structure (I) ([9]) avec laquelle les résultats exposés ci-dessous sont en accord.

Étude du groupement carbonyle. — La pélargone A est une monocétone saturée en α, β (spectre ultraviolet). Le carbonyle est environné de quatre atomes d'hydrogène en α, comme l'indique le poids moléculaire (238, par spectrométrie de masse) après échange avec du deutérium. Le spectre de R. M. N. ([10]) comporte un singulet (3H) à 119 c/s qui indique la présence d'une méthyl-cétone : ce singulet disparaît dans le spectre R. M. N. de l'alcool $C_{15}H_{24}O_2$ (II) obtenu par réduction par $NaBH_4$.

Présence d'un cycle furannique. — Dans le spectre infrarouge de la pélargone A, une faible bande à 1654 cm^{-1} et une forte bande à 1528 cm^{-1} semblent indiquer la présence d'un cycle furannique ([3]). Le spectre R. M. N. confirme cette hypothèse : deux doublets (1 H chacun) à 370 et 431 c/s (J = 1,8 c/s) sont caractéristiques respectivement des protons β et α des furannes ([4]). La constante de couplage permet de penser que ces deux protons sont adjacents ([5]). Le spectre ultraviolet correspond bien à celui d'un furanne disubstitué [par exemple, spectre du Cafestol ([6])].

Le spectre de R. M. N. de la pélargone A présente, outre les bandes déjà indiquées, un doublet (3H) centré sur 42 c/s (J = 8 c/s), caractéristiques d'un groupement CH_3—CHRR′, et un doublet (6H) centré sur 69,5 c/s (J = 9 c/s) qu'on peut attribuer aux deux méthyles équivalents d'un groupement isopropyle; le déplacement chimique un peu élevé (valeur normale : 55 c/s) indique que ce groupement pourrait être accroché au cycle furannique.

L'hydrogénation catalytique de la pélargone A (3 moles d'hydrogène consommées) conduit à un cétol (III) $C_{15}H_{28}O_2$, $É_{0,1}$ 95°. Le spectre de R. M. N. de ce cétol indique l'absence de groupement méthyl-cétone et de fonction aldéhydique; comme le spectre infrarouge montre la présence d'une fonction carbonyle et d'une fonction hydroxyle, il a dû se produire une hydrogénolyse du cycle furannique et une réduction de la fonction carbonyle originale en alcool.

L'ozonisation de la pélargone A donne un céto-acide $C_9H_{14}O_3$, dont la dégradation par l'hypoiodite de sodium donne un diacide cristallisé (F 106-110°), $C_8H_{12}O_4$. Le céto-acide donne une 2.4-dinitrophénylhydrazone dont le point de fusion (F 170-172°) est abaissé par mélange avec la 2.4-dinitrophénylhydrazone (F 174-175°) de l'acide *trans-trans* népétonique (structure et configuration absolue : IV) ([7]) provenant de la dégradation de la népétalactone, et dont nous devons un échantillon à M. le Professeur E. J. Eisenbraun (Oklahoma State University, U. S. A.). De même, les esters méthyliques de ces deux acides cétoniques donnent des semicarbazones à point de fusion différents (160 et 180°). Par contre, notre céto-acide pourrait être identique à l'acide *trans-cis* népétonique (V)

(2.4-DNP : F 170-171°); le diacide serait alors l'acide *trans-cis* népétique (VI *a*) [8] (F publié 114°) [11]. En effet, le diester méthylique obtenu à partir de notre diacide présente un spectre infrarouge identique à celui du *trans-cis* népétate de diméthyle (VI *b*); mais le pouvoir rotatoire de notre diacide $[[\alpha]_D^{19} - 76^\circ (CHCl_3, c = 1)]$ montre que nous sommes en présence de l'antipode optique (VII) $[[\alpha]_D$ publié de (VI *a*) : $+ 85^\circ$ [11]].

a : R = H b : R = CH_3

Ce résultat rend très probable la structure (VIII) antipode de (V) pour notre cétoacide; sa dégradation en 3-méthylcyclopentanone est en cours et permettra de lever toute ambiguïté à ce sujet.

Afin de confirmer la structure (I), nous nous employons à vérifier la position des substituants du noyau furannique.

(1) M. Romanuk, V. Herout, F. Sorm, Y. R. Naves et P. Tullen, *XIXth Congress of pure and applied Chemistry*, Abstract A 9/9, Londres, 1963.

(2) J. Sfiras, *Industrie et Parfumerie*, 1, 1946, p. 154.

(3) M. Fétizon et P. Baranger, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 1311.

(4) L. M. Jackmann, *Applications of NMR spectroscopy in organic chemistry*, 1959, p. 64.

(5) R. J. Abraham et H. J. Bernstein, *Can. J. Chem.*, 39, 1961, p. 905.

(6) C. Djerassi et coll., *J. org. Chem.*, 18, 1953, p. 1449.

(7) S. M. Mc Elvain et E. J. Eisenbraun, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 1599,

(8) R. B. Bates, E. J. Eisenbraun et S. M. Mc Elvain, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80. 1958, p. 3413 et 3420.

(9) M. le Professeur Herout a bien voulu nous indiquer, au Congrès de l'I. U. P. A. C. (juillet 1963), qu'il considérait aussi la structure (I) comme possible.

(10) Appareil Varin-A-60 (60 Mc); étalon interne : tétraméthylsilane.

(11) Les différences de point de fusion et de valeur absolue du pouvoir rotatoire ainsi que les difficultés de purification indiquent que notre diacide pourrait contenir une faible proportion d'un épimère ou du racémate.

(*Institut de Chimie des Substances Naturelles, C. N. R. S., Gif-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

GÉOLOGIE. — *Sur le renversement de la série cristalline des monts Péloritains (Sicile).* Note (*) de M. **René Truillet**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des observations nouvelles nous prouvent que la « nappe du Cristallin » ou la « nappe de l'Aspromonte » telles qu'elles ont été définies n'existent pas. Nous sommes en présence d'une puissante série renversée, appelée ici nappe péloritaine, qui comprend les granites, gneiss, micaschistes et une grande partie des phyllades des monts Péloritains. La flèche visible du recouvrement est d'environ 30 km. Le renversement s'est produit vers la fin de la phase tectonique dite « ypréso-lutétienne » et a dû en constituer le paroxysme.

La plupart des géologues qui ont étudié les monts Péloritains ont conclu à la position anormale d'une série cristalline. Actuellement, on admet généralement l'existence d'une nappe constituée de micaschistes, gneiss et granites, qui repose sur les phyllades. Cependant, dès qu'il s'agit de déterminer les limites ou l'amplitude de cette nappe, les points de vue diffèrent. Quitzow ([1]) pense que sa « nappe du cristallin » s'étend d'Alì, sur les bords de la mer Ionienne, jusqu'au Capo d'Orlando; Ogniben ([2]) limite sa « nappe de l'Aspromonte » à la région comprise entre Alì, Pizzo di Verna et Castroreale. Par contre, Andreatta ([3]) estime que l'existence d'une surface de chevauchement n'est pas prouvée. Ces divergences nous ont conduit à reprendre le problème et, en particulier, à reconsidérer l'existence des nappes précédemment définies. Ainsi de nombreuses coupes effectuées sur la bordure méridionale de la série cristalline nous ont permis de faire les observations suivantes :

1° On peut observer un passage continu des phyllades aux micaschistes, puis aux gneiss et aux granites.

2° Dans cette série continue, les phyllades sont à la base et les granites au sommet. Il ne s'agit donc pas d'une série normale dont le métamorphisme croîtrait du sommet à la base, mais bien d'une série métamorphique de type classique renversée.

Nous avons donc en Sicile une situation analogue à celle que Novarese ([4]) et Quitzow ([1]) ont signalée en Calabre où le second de ces auteurs note que « les schistes injectés plongent sous les puissants gneiss à grenats et ceux-ci à leur tour plongent sous les granites centraux de la Sila et de la Serra San Bruno ».

3° Certains auteurs fondent l'existence d'une nappe sur la présence de surfaces de laminage mettant en contact des micaschistes, gneiss et granites avec des phyllades. Mais des surfaces de même valeur existent à l'intérieur même de la série des phyllades ou des micaschistes. Elles sont seulement plus difficiles à mettre en évidence. Or on ne peut pas créer une nappe chaque fois que se présente une telle surface.

En ce qui concerne le passage continu des phyllades aux micaschistes et aux gneiss, les points suivants méritent d'être signalés. La carte géologique au 1/100 000 n° 254 Messina signale, dans sa partie Sud-Ouest, dans la zone des micaschistes, plusieurs affleurements de phyllades. Il n'est pas possible de voir dans ces affleurements des fenêtres tectoniques. Bien que plusieurs d'entre eux soient tectonisés, on peut y observer un passage continu aux micaschistes. Ceci est particulièrement net à Briga ([5]), où les phyllades, dont la schistosité est voisine de l'horizontale, sont peu tectonisées. On trouve dans la Fiumara di Pézzolo des phyllades bleu noir lustrées et des chloritoschistes verts, puis en montant suivant une ligne orientée Est - Nord-Est, Ouest - Sud-Ouest en direction de la Puntale S. Anna, on observe des phyllades à grenats et, aux environs de la cote 200 m, apparaissent les premières paillettes de mica blanc. Ensuite on passe progressivement aux micaschistes à mica noir.

Si la masse des gneiss et granites de Sàvoca ([6]) présente dans les environs immédiats de la localité du même nom un contact mécanique indéniable avec des phyllades bleu noir lustrées, on peut observer un passage continu vers des termes moins métamorphiques 300 m à l'Ouest du hameau Botte ou sur la rive droite du Torrente Porto Salvo à une cote de 130 m environ, un peu au-dessus du lit de ce cours d'eau. Un autre passage continu peut s'observer sur la rive gauche du Torrente Fantina, au Sud-Ouest de Castroreale. Dans cette zone, en particulier dans la Contrada Percia Rovetti, les micaschistes sont réduits et, sur moins de 100 m, entre les cotes 400 et 500 m, on passe de phyllades fortement lustrées aux gneiss. Au Sud-Est de Sàvoca, les micaschistes présentent également une épaisseur réduite.

Ces observations prouvent que la « nappe du Cristallin » ou la « nappe de l'Aspromonte », telles qu'elles ont été définies, n'existent pas. En effet, la présence d'un Cristallin chevauchant les phyllades devrait entraîner l'existence d'une surface de contact nettement visible sur toute sa longueur, même si elle devait être secondairement tectonisée. De plus, il serait logique de trouver dans ce cas une série de phyllades présentant un métamorphisme décroissant vers le haut au fur et à mesure qu'on approche de cette hypothétique surface de chevauchement. Or, ces deux conditions ne sont pas vérifiées. Le Cristallin des monts Péloritains ne constitue donc pas une simple nappe, mise en place par gravité sur les phyllades, comportant une série normale à métamorphisme décroissant vers le haut comme le figure Quitzow ([7]) ou comme le laisse entendre Ogniben ([2]) pour sa « nappe de l'Aspromonte », mais une puissante série renversée qui comprend une grande partie des phyllades et à laquelle nous donnerons le nom de nappe péloritaine. Ainsi tout l'ensemble constitué par le Cristallin des monts Péloritains, de la Calabre méridionale et de la Sila a dû se renverser vers l'extérieur de l'arc calabro-sicilien, lors d'une phase précoce de l'orogenèse alpine. Ce renversement s'est produit à l'Éocène, au voisi-

nage de la limite Éocène moyen-Éocène supérieur. Quant à son mécanisme, on peut imaginer une intumescence située au Nord de la Sicile nord-orientale. Sur le flanc Sud de cette intumescence, la couverture méso-zoïque-éocène des phyllades se scinde en plusieurs unités de faciès différents qui glissent avec des semelles de phyllades, vers le Sud, au cours de la phase dite Ypréso-lutétienne ([8]), et dont la superposition va constituer la chaîne calcaire. A la suite de cette superposition, on peut observer le dépôt d'un conglomérat rouge d'âge lutétien supérieur ([8]) dépourvu d'éléments de Cristallin. L'intumescence s'accentue, la nappe péloritaine se renverse, se déplace vers le Sud et va jusqu'à recouvrir, au moins localement, la chaîne calcaire; c'est alors le paroxysme de la phase tectonique qui avait débuté à l'Yprésien. Il existe, par suite, un contact majeur entre les phyllades renversées, faisant partie de la nappe péloritaine, et les phyllades liées aux nappes de glissement de la chaîne calcaire. Or, malgré de patientes recherches sur le terrain, il ne nous a pas été possible de suivre le contact sur toute sa longueur. Ce contact est bien net lorsque les phyllades renversées chevauchent la chaîne calcaire. Latéralement, on ne voit plus que des contacts mécaniques entre deux séries de phyllades de faciès voisins, mais de couleurs différentes. Enfin, on arrive dans des zones où les deux séries phylladiques offrent pratiquement le même faciès et dans lesquelles le contact est indécelable. Cela n'a rien d'étonnant, car ces phyllades, provenant de mêmes niveaux et mises en contact tectonique, forment actuellement un ensemble écrasé ayant subi un broyage intime et qui a été l'objet d'un dynamométamorphisme important. C'est pour la même raison qu'on ne peut observer les contacts, pourtant indiscutables, entre les semelles phylladiques des unités allochtones de la chaîne calcaire.

Les premiers terrains transgressifs sur la nappe péloritaine sont des conglomérats rouges, souvent très grossiers, remaniant de nombreux et gros éléments provenant de la nappe. Les principaux affleurements de ces conglomérats se trouvent à Novara di Sicilia et Forza d'Agro. Durant leur dépôt s'est mise en place la nappe des calcaires tithoniques ([9]) que nous appellerons désormais nappe de Novara. Le ciment de ces conglomérats rouges, parfois calcaire (à Forza d'Agro), nous est toujours apparu azoïque. Étant donné que dans la formation de Piedimonte ([10]) commencent à apparaître des éléments de cristallin, soit sous forme de galets de micaschistes, gneiss et granites dans les niveaux conglomératiques, soit sous forme de débris de quartz, feldspath et mica dans les niveaux microbréchiques, on peut penser que cette formation est un équivalent latéral des conglomérats rouges à éléments de Cristallin. Dans ce cas, le dépôt de ces conglomérats aurait débuté à la limite Lutétien supérieur-Éocène supérieur.

A l'intérieur même de la nappe péloritaine se sont produits d'importants écaillages et laminages. Certains ont dû se produire au cours du renverse-

ment; d'autres ont eu lieu postérieurement, comme en témoigne un lambeau de calcaire marneux du Berriasien, coincé entre les phyllades et les gneiss ([11]), et qu'il faut rattacher à la nappe de Novara. Sa position nous avait conduit, mais à tort, à admettre l'existence de la « nappe du Cristallin ». Le maximum de laminage entre les phyllades et les micaschistes s'observe entre Alì et le Pizzo di Verna (zone correspondant à la « nappe de l'Aspromonté »). D'autres contacts anormaux, dus à une différence de compétence, sont fréquents entre les micaschistes et les calcaires métamorphiques qui y sont interstratifiés.

Ces faits nous permettront d'envisager, dans un prochain travail, l'interprétation tectonique des formations d'Alì qui, jusqu'à présent, n'a pas reçu de solution satisfaisante dans le cadre de la tectonique générale des monts Péloritains.

(*) Séance du 26 août 1963.

(1) H. W. Quitzow, *Beitr. Geol. Westl. Mediterrangebiete* (*Abh. Ges. Wiss. Göttingen*, Math. Phys. Kl.), III F, 13, 1935, p. 63-186.

(2) L. Ogniben, *Riv. Min. Sicil.*, 11, nos 64-65, 1960, p. 183-212.

(3) C. Andreatta, *Riv. Min. Sicil.*, no 33, 1955, p. 1-99.

(4) V. Novarese, *Boll. com. geol. d'Italia*, 24, 1893.

(5) Carte topographique au 1/25 000, feuille 254, III, Sud-Ouest.

(6) Carte topographique au 1/25 000, feuille 262, I, Nord-Est.

(7) A ce sujet la troisième coupe de la figure 40 de Quitzow (1) est, à notre avis, totalement fausse. La surface de chevauchement dessinée par cet auteur n'existe pas. Les micaschistes sont situés sous les gneiss et granites que Quitzow réunit sous le nom de « Granit ». Les schistosités des différents termes métamorphiques sont concordantes, et entre ceux-ci il y a, comme nous l'avons dit, un passage continu.

(8) A. Caire et R. Truillet, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2032.

(9) R. Truillet, *Bull. Soc. Géol. Fr.*, (7), 3, 1961, p. 559-567.

(10) R. Truillet, *Bull. Soc. Géol. Fr.* (sous presse).

(11) R. Truillet, *Bull. Soc. Hist. nat. Doubs*, no 64, fasc. 2, 1962, p. 29-30.

(*Laboratoire de Géographie physique et Géologie dynamique de la Sorbonne.*

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Inhibition de l'appel de phosphore du bourgeon et guérison par la cinétine.* Note de M. **Michel Penot**, présentée par M. Raoul Combes.

Le mouvement libérien du P* apporté par voie foliaire peut être ralenti, lorsque la puissance d'appel du bourgeon de *Tradescantia viridis* est diminuée, par l'action d'inhibiteurs (fluorure de sodium, chloramphénicol, tétrachloronitrobenzène).
Cette diminution de la puissance d'attraction peut être levée par le traitement curatif du bourgeon à la cinétine.

La cinétine jouit de la propriété de provoquer un mouvement orienté de métabolites vers un bourgeon [Thimann et Laloraya ([8])] ou vers une portion de feuille [Mothes ([3])] traités à la cinétine. La puissance d'attraction, caractéristique de l'organe jeune, rendue à une feuille adulte par la cinétine, déclenche un transport libérien de P* vers cette feuille [Penot ([6])].

D'autre part, la cinétine exerce une action préventive de la sénescence foliaire [Richmond et Lang ([7])] et peut freiner l'action inhibitrice du chloramphénicol [Mothes ([3])].

Pour ces différentes raisons, nous avons examiné le problème du transport de phosphore lié à l'appel émanant du bourgeon, en relation avec l'action de certains inhibiteurs.

Matériel et méthodes. — Les expériences sont faites sur *Tradescantia viridis*. La solution de P* est apportée à la feuille donatrice en quantité faible, telle que le transport se fasse par le liber [Penot ([5])]. Le bourgeon terminal est soumis à l'action de divers inhibiteurs :

— fluorure de sodium (FNa) à 10-1 M;

— chloramphénicol (CPh) à 4 °/₀₀, dont l'action inhibitrice est évoquée par les travaux de Jacoby et coll. ([2]) et de Péaud-Lénoël et coll. ([4]);

— tétrachloronitrobenzène (TCNB) dont l'emploi en pulvérisation diminue la croissance [Brants ([1])].

Enfin, la cinétine est employée en solution à 20 mg/l.

Résultats. — 1° *Fluorure de sodium.* — Le traitement limité à une immersion du bourgeon, pendant 10 mn, suivie d'un lavage, soit à l'eau, soit à la solution de cinétine, montre que l'action freinatrice du FNa sur le transport de P* peut être en partie levée par le traitement postérieur à la cinétine (tableau I).

2° *Chloramphénicol.* — La mesure du transport de P* a été faite après que les bourgeons aient été traités au CPh, par immersion dans la solution. L'action freinatrice sur l'appel de P* se manifeste lorsque le seuil d'efficacité est atteint, par le traitement 5 jours avant l'apport de P* à la feuille donatrice.

TABLEAU I. — *Tradescantia viridis.*

Action du FNa *et de la cinétine sur le transport de* P* *au bourgeon.*
Activités en coups/mn/100 mg, *après* 24 h.

Moyennes de 22 mesures (entre parenthèses, la valeur de l'écart type.)

Témoins.........	FNa.		FNa + cinétine.	
Activités.	Activités.	% de P* par rapport aux témoins.	Activités.	% de P* par rapport aux témoins.
918 (±353)	603 (±287)	−35 (*)	856 (±394)	−7 (**)

(*) Résultats significatifs pour P = 0,01.
(**) Résultats significatifs pour P = 0,05.

D'après les données numériques (tableau II), on voit que le CPh diminue l'appel exercé par le bourgeon et que le traitement consécutif à la cinétine efface l'action de l'inhibiteur.

TABLEAU II. — *Tradescantia viridis.*

Action du CPh *et de la cinétine sur le transport de* P* *au bourgeon.*
Activités en coups/mn/100 mg, *après* 24 h.

Moyennes de 34 mesures (entre parenthèses, la valeur de l'écart type.)

Témoins........	CPh.		CPh + cinétine.	
Activités.	Activités.	% de P* par rapport aux témoins.	Activités.	% de P*. par rapport aux témoins.
688 (±265)	504 (±243) (*)	−27	920 (±366) (*)	+34

(*) Résultats significatifs pour P = 0,01.

3° *Tétrachloronitrobenzène.* — L'action du TCNB sur l'appel de P* émanant du bourgeon est mesuré par les quantités de P* véhiculées vers le bourgeon traité, après une migration de 24 h, en même temps que l'action guérissante de la cinétine est analysée.

Les résultats obtenus (tableau III) montrent que la diminution de l'appel, due à l'action du TCNB, est levée par le traitement postérieur du bourgeon à la cinétine.

TABLEAU III. — *Tradescantia viridis.*

Action du TCNB *et de la cinétine sur le transport de* P* *au bourgeon.*
Activités en coups/mn/100 mg, *après* 24 h.

Moyennes de 32 mesures (entre parenthèses, la valeur de l'écart type).

	TCNB.		TCNB + cinétine.	
Activités.	Activités.	% de P* par rapport aux témoins.	Activités.	% de P* par rapport aux témoins.
2547 (±1030)	1525 (±760) (*)	−41	2318 (±1105) (*)	−9

(*) Résultats significatifs pour P = 0,01.

En conclusion, ces résultats montrent que le transport de P* est placé sous la dépendance d'un appel exercé à distance par le bourgeon. La diminution du métabolisme, consécutive au traitement inhibiteur, montre la sensibilité du transport à l'activité respiratoire ou protéosynthétique de l'organe duquel émane l'appel; enfin il est montré que la cinétine jouit de la propriété particulière de lever diverses actions inhibitrices.

(1) D. H. Brants, *Acta Bot. Neer.*, 10, 1961, p. 113-163.
(2) B. Jacoby et J. F. Sutcliffe, *J. Exp. Bot.*, 13, 1962, p. 335.
(3) K. Mothes, *Ber. dtsch. bot. Ges.*, 74, 1961, p. 24-41.
(4) C. Peaud-Lenoël et de Gournay-Margerie, *Phytochemistry*, 1, 1962, p. 267-275.
(5) M. Penot, *Rev. Gén. Bot.*, 63, 1956, p. 545-550.
(6) M. Penot, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 488.
(7) A. E. Richmond et A. Lang, *Science*, 125, 1957, p. 650-651.
(8) K. V. Thimann et M. M. Laloray, *Phys. Plant.*, 13, 1960, p. 165-178.

(*Institut de Botanique de Strasbourg*)

ZOOLOGIE. — *Recherches sur la biologie du Nématode* Hemicycliophora paradoxa. Note de M. **Michel Luc**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La courbe de sublétalité (< 5 % de la population initiale) du Nématode *H. paradoxa* se situe au-dessous de la courbe de disparition de l'effet attractif dû à la « terre de mil ». D'autre part les femelles sont plus résistantes à la chaleur et répondent mieux à l'effet attractif que les juvéniles. Enfin l'effet attractif de la « terre de mil » est directement proportionnel à la quantité de cette terre dans le cas d'un mélange avec un sol stérilisé non attractif.

Des travaux antérieurs [(1), (2)] ont établi que la culture d'une plante hôte, en l'occurrence le mil (*Pennisetum typhoides*), apporte au sol un ou des facteurs attractifs envers le Nématode *Hemicycliophora paradoxa*, parasite de cette plante, et que ce pouvoir attractif disparaît si le sol est chauffé à 95° pendant 10 mn. Le problème posé était de savoir si dans le cas d'un échauffement progressif d'un tel sol (appelé « terre de mil » ou t. m.) contenant une population de *H. paradoxa*, l'action léthale sur le Nématode précédait ou suivait la disparition du pouvoir attractif de ce sol.

Technique. — Action de la température sur la survie du Nématode : de la « terre de mil » contenant une population déterminée de *H. paradoxa* est mise dans des tubes à essais de 250×30. Ces tubes sont plongés dans un bain-marie maintenu à température constante (± 0,2°C) par une thermopompe; ils en sont retirés après un temps déterminé et plongés dans de l'eau refroidie (12°). Les Nématodes sont ensuite extraits à l'élutriateur de Seinhorst; la dernière phase de cette méthode d'extraction utilisant le passage actif des Nématodes à travers un papier filtre à gros pores, seuls les individus vivants sont récupérés et comptés. Une fraction témoin de cette même terre est mise en tube, sans traitement et sa population extraite et comptée dans les mêmes conditions. Les résultats sont exprimés dans la figure 1 en pour-cent de la population témoin, la courbe (en trait plein) séparant les zones à > 5 % des survivants et < 5 % de survivants.

Action de la température sur le pouvoir attractif de la « terre de mil ». — La même technique de chauffage est employée. La terre de mil est ensuite placée dans les petites colonnes précédemment décrites (1) pour éprouver son attractivité. La courbe en tiret de la figure 1, séparant les zones à attraction < 0,9 % et > 0,9 % est considérée comme le seuil de l'attractivité positive (1).

Résultats. — L'examen de la figure 1 montre que l'action de la température sur une « terre de mil » contenant une population de *H. paradoxa* est d'abord

dépressive pour la population du Nématode avant de l'être pour le pouvoir attractif de la « terre de mil ».

Pour savoir si l'action de la température était la même sur les individus sexués ou les juvéniles, des comptages ont eu lieu sur des populations soumises, dans le sol, suivant la même technique que ci-dessus, à une température de 42° pendant des temps variant de 8 à 120 mn.

Les résultats sont donnés dans la figure 2 où la courbe en tirets représente la population survivante en pour-cent de la population initiale et la courbe en trait plein le pourcentage de sexués dans la population survivante. On en déduit que la résistance à la chaleur est plus développée chez les

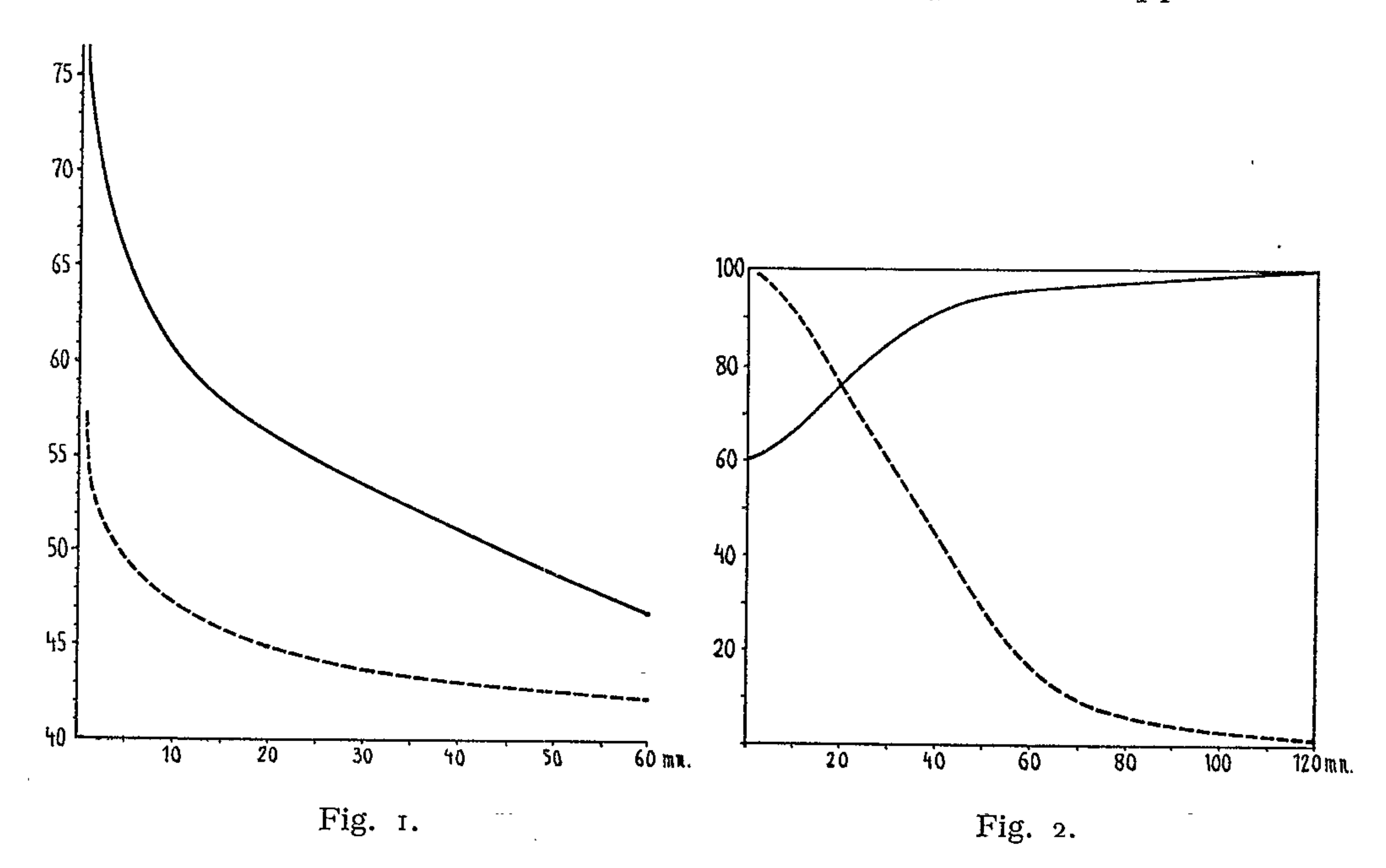


Fig. 1. Fig. 2.

adultes que chez les juvéniles ; ce sont surtout les femelles qui sont à prendre en considération, les mâles atteignant au plus 9 % de la population totale. Les femelles représentent donc la phase de résistance à la chaleur.

Au cours de travaux antérieurs ([1]), une assez grande variabilité dans les déplacements des populations de *H. paradoxa* vers ou dans la « terre de mil » avait été observée qui pouvait être due à deux ordres de facteurs différents :

a. réponse à l'attraction différente chez les juvéniles et les sexués de *H. paradoxa*, les populations utilisées pouvant ne pas comporter dans tous les cas les mêmes proportions d'individus des deux catégories ;

b. facteur attractif, supposé sécrété par les racines du mil, en quantité différente suivant les différents lots de « terre de mil » étant donné l'impossibilité d'arriver à un développement parfaitement uniforme.

Les autres facteurs (température, humidité, granulométrie et tassement du sol) sont contrôlés de façon satisfaisante.

Pour répondre à ces différentes questions, les observations suivantes ont été effectuées :

a. Comptage différentiel (femelles, mâles, juvéniles) : sur 14 échantillons la population initiale de *H. paradoxa* avait la composition suivante :

femelles	: 52 à 67 %	(moyenne	:	60,8 %);
mâles	: 5 » 9 %	(»	:	6,9 %);
juvéniles	: 26 » 43 %	(»	:	32,2 %);

et la population ayant émigré :

femelles	: 70 à 88 %	(moyenne	:	78,4 %);
mâles	: 2 » 5 %	(»	:	3,8 %);
juvéniles	: 5 « 29 %	(*	:	17,7 %).

On en conclut donc : d'une part qu'il existe une certaine variabilité dans la composition des populations naturelles de *H. paradoxa*, et d'autre part que l'attractivité est plus forte à l'égard des femelles que des juvéniles ou des mâles.

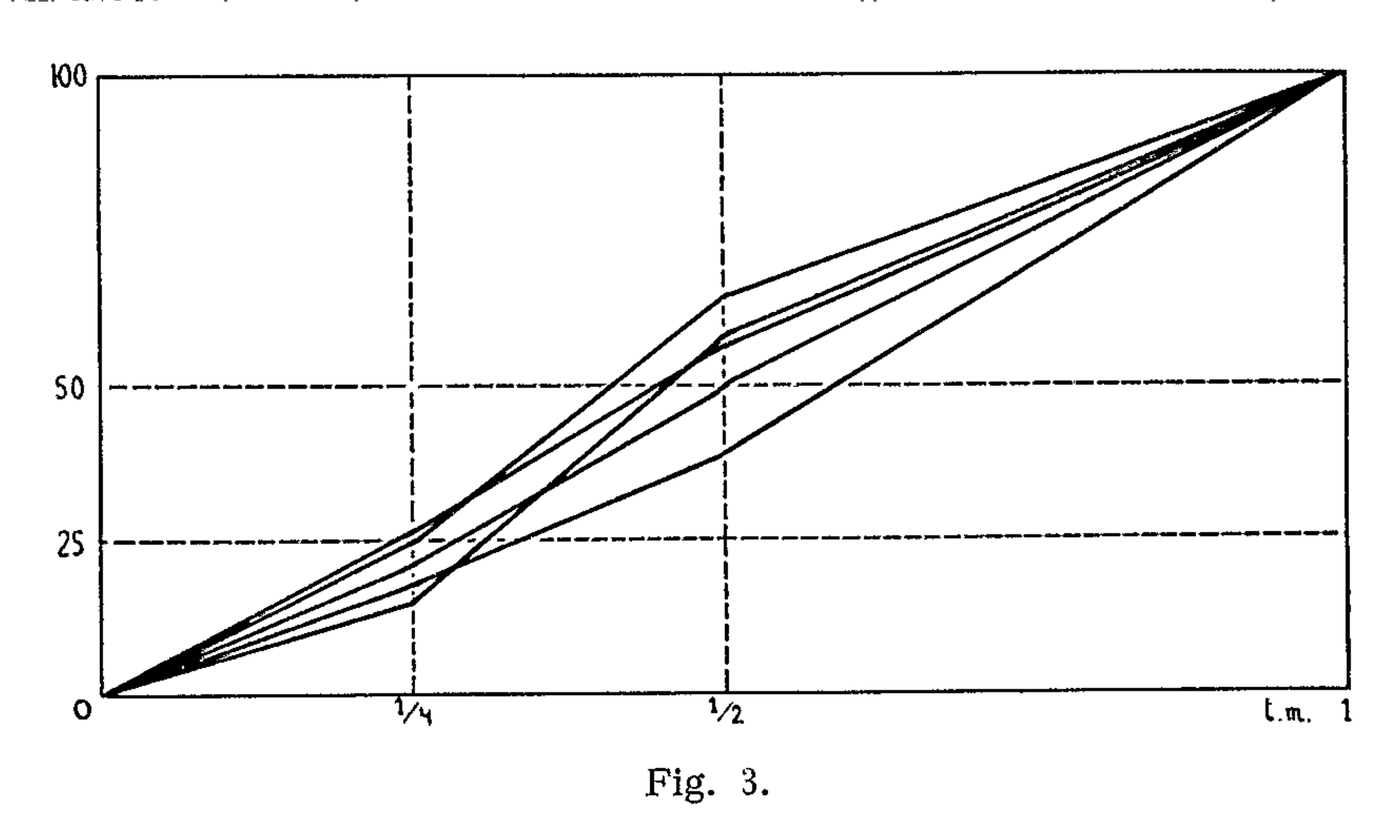


Fig. 3.

b. Pour connaître la variation due à la « terre de mil » elle-même, cinq lots de terre différents et chacun homogène provenant d'un seul pot de cultures sont prélevés. Chaque lot est utilisé de la façon suivante : une partie est laissée telle quelle (t. m. 1); une autre est mélangée à un même volume de sol stérilisé n'ayant pas eu de mil (t. m. 1/2); une troisième est mélangée avec trois fois son volume de sol stérilisé (t. m. 1/4). Chacun de ces trois lots est distribué ensuite entre de « petites colonnes » (1) destinées à tester l'attractivité à l'égard de *H. paradoxa*; trois colonnes sont affectées à chaque lot.

Il existe donc trois traitements, chacun étant répété trois fois pour chacun des cinq lots de « terre de mil »; des témoins comportant uniquement de la terre stérilisée sont mis en place dans les mêmes conditions, pour chaque lot.

Les résultats sont exprimés par la figure 3, dans laquelle chaque point représente la moyenne des trois répétitions pour chaque lot de terre. Le déplacement dans la t. m. 1 est considéré comme égal à 100 et les déplacements dans la t. m. 1/2 et t. m. 1/4 exprimés en pour-cent de ce déplacement, après soustraction du taux de déplacements observés dans la terre stérilisée, de façon à ne conserver que le taux de déplacement dû à l'attractivité de la « terre de mil ».

De l'observation de la figure 3 on conclut que dans le cas d'un mélange de « terre de mil » (contenant des éléments attractifs) et de terre stérilisée, le taux de déplacement du Nématode *H. paradoxa* est grossièrement proportionnel à la quantité de terre de mil présente dans le mélange.

Les variations enregistrées dans le taux de déplacement de *H. paradoxa* suivant les séries expérimentales peuvent donc être dues à ces deux facteurs, le second devant certainement être le plus important.

En conclusion cette série de recherches a permis de préciser que :

— la courbe de sublétalité ($< 5\ \%$) des populations du Nématode *H. paradoxa* dans le sol sous l'influence de températures variables pendant des temps variables se situe au-dessous de la courbe de disparition de l'effet attractif de la « terre de mil »;

— les femelles de *H. paradoxa* sont plus résistantes à la chaleur et répondent mieux à l'attractivité de la « terre de mil » que les juvéniles;

— l'attractivité de la « terre de mil » à l'égard de *H. paradoxa* diminue proportionnellement à sa dilution avec de la terre stérilisée, non attractive.

(1) M. Luc, *Nematologica*, 6, 1961, p. 95-106.
(2) M. Luc, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3124.

(*Office de la Recherche scientifique et technique outre-mer, Laboratoire de Nématologie, Abidjan, Côte-d'Ivoire.*)

NEUROANATOMIE. — *Les organes spécifiques de la ligne latérale du* Gymnarchus niloticus. Note (*) de MM. **Thomas Szabo** et **André Barets**, transmise par M. Alfred Fessard.

Depuis les travaux de Lissmann et Machin (1958) ([1]) il y a une tendance générale à attribuer au *Gymnarchus* les récepteurs propres à la famille des Mormyrides (ces récepteurs sont de deux sortes : mormyromastes, « Knollenorgane »). Cette conception semble être fondée sur la seule étude d'histologie comparée de Stendell (1914) ([2]).

Nos expériences électrophysiologiques, faites sur certains organes cutanés du *Gymnarchus* (Szabo, 1962) [([3]), ([4])], ont suscité un nouvel intérêt pour l'examen histologique de l'épiderme de ce poisson.

Les coupes transversales du tégument du *Gymnarchus* mettent en évidence un grand nombre d'organes cutanés spéciaux, enfoncés plus ou moins profondément dans le chorion. L'épiderme est modifié au-dessus de tous ces organes : nous trouvons ou bien un canal *c* mettant les cellules sensorielles en contact direct avec la surface externe (*fig.* 1, A), ou bien seulement une dépression profonde (*fig.* 1, B et C).

Les cellules sensorielles, dans ces organes, sont caractérisées par une invagination profonde de leur cytoplasme au niveau de laquelle se trouve au moins dans deux cas un tapis de « cils ». Cette invagination a, selon l'organe, trois aspects différents (*fig.* 1 et 2). Dans l'organe *A* elle est remplie d'une masse muqueuse *tm* qui se prolonge dans le canal épidermique jusqu'à la surface. Dans l'organe *B*, l'invagination est largement ouverte; une masse muqueuse en forme de stylet *s*, qui pénètre dans la cavité oblongue entourant la partie supérieure de la cellule sensorielle, y est implantée. La structure interne de cette masse muqueuse rappelle celle des cupules de cellules ciliées.

L'organe *C* a un aspect tout particulier. Il est constitué invariablement d'une grosse (1) et d'une petite (2) cellules sensorielles dont les invaginations ne contiennent que des « cils » (non visibles dans la figure). Dans cet organe la partie muqueuse forme une cupule *cp* recouvrant seulement les deux cellules sensorielles.

Quel que soit le nombre des cellules sensorielles (dix environ pour l'organe *A* ou *B*, de une à quatre paires pour l'organe *C*) le même organe est desservi par une seule fibre nerveuse de gros diamètre et fortement myélinisée *N*. Les ramifications terminales sont très denses : elles partent d'une plate-forme nerveuse placée à la base de la cellule sensorielle. Notons une particularité pour l'organe C (*fig.* 1, C) : cette plate-forme *pf* se trouve au

niveau de la grosse cellule ou dans son voisinage immédiat. Il en part beaucoup de fibres terminales vers la grosse cellule d'une part (une petite partie seulement de cette très forte ramification est visible dans le plan de la coupe; épaisseur de coupe : 12 μ), et d'autre part une fibre particulièrement longue *f* qui rejoint la petite cellule sensorielle.

Il ressort de ce premier aperçu histologique qu'aucun de ces organes cutanés propres au *Gymnarchus* ne peut être assimilé ni aux mormyro-

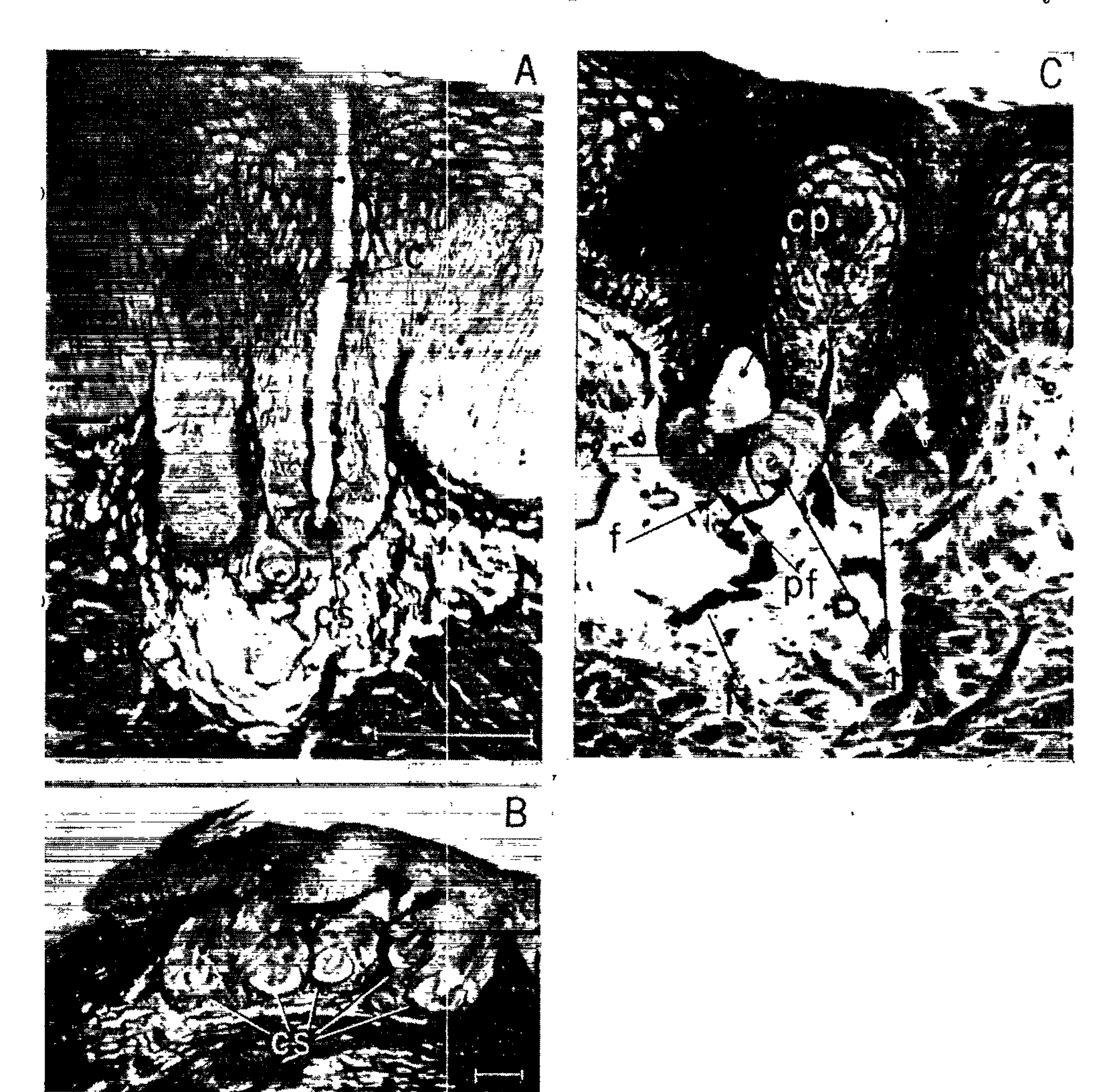


Fig. 1. — Trois coupes transversales du tégument cranial du *Gymnarchus* :

en *A*, cellule sensorielle *cs* reliée à la surface externe épidermique par une tige muqueuse *tm*. *c*, canal (*voir* texte);

en *B*, cinq cellules sensorielles du type B. Dans deux cellules le stylet *s* muqueux est visible;

en *C*, organe constitué de deux paires de cellules sensorielles, grosses 1 et petites 2. *f*, fibre terminale fine innervant la petite cellule sensorielle; *N*, grosse fibre nerveuse; *pf*, plate-forme nerveuse; *cp*, cupule muqueuse.

Pour *A* et *B*, coloration Mallory; pour *C*, coloration Bodian-éosine. Trait : 50 μ.

mastes ni aux *Knollenorgane* ([6]). Seul l'organe *A* ressemble sous certains aspects aux mormyromastes du type I de Cordier ([7]).

Notons que ces organes montrent tous les trois une structure histologique de mécanorécepteur. Cependant, l'organe *C* se distingue des deux

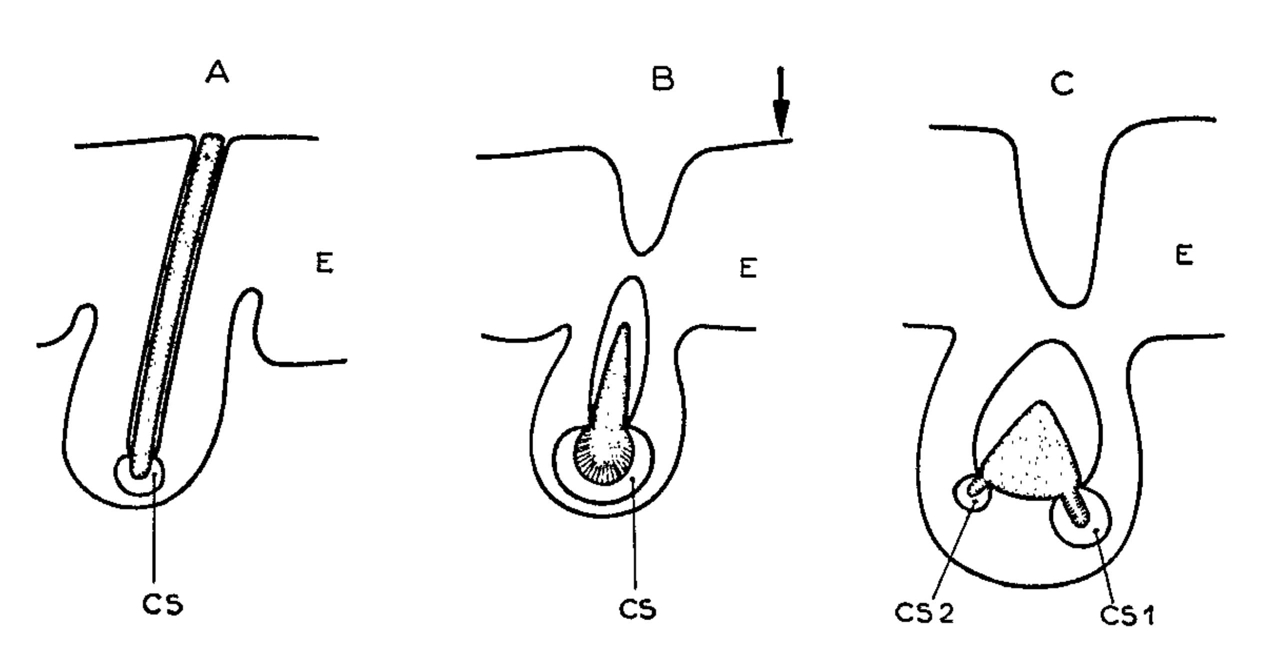


Fig. 2. — Représentation schématique des trois organes cutanés *A*, *B* et *C*. La flèche indique la surface externe de l'épiderme *E*. En pointillé, la substance muqueuse. *cs*, cellule sensorielle; 1 et 2, grosse et petite cellules sensorielles pour l'organe *C*.

autres par une production de variations électriques de forme sinusoïdale (Szabo, 1962) ([4]), qui suggère une fonction particulière, vraisemblablement celle d' « électrorécepteur » du *Gymnarchus*.

(*) Séance du 2 septembre 1963.

([1]) W. R. Lissmann et K. E. Machin, *J. exp. Biol.*, 35, 1958, p. 156.

([2]) W. Stendell, *Morphologische Studien an Mormyriden* (*Verh. Deutsch. Zool. Gesell.*, 24 Jahr. versaml., 1914, Berlin).

([3]) Th. Szabo, *Life Sciences*, n° 7, 1962, p. 285.

([4]) Th. Szabo, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 177.

([5]) Th. Szabo et A. Barets, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1361.

([6]) P. Gérard, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 67, 1940, p. 33.

([7]) R. Cordier, *Ann. Soc. Roy. Zool. Belg.*, 68, 1937, p. 77.

(*Centre d'Études de Physiologie nerveuse, du Centre National de la Recherche Scientifique, Paris.*)

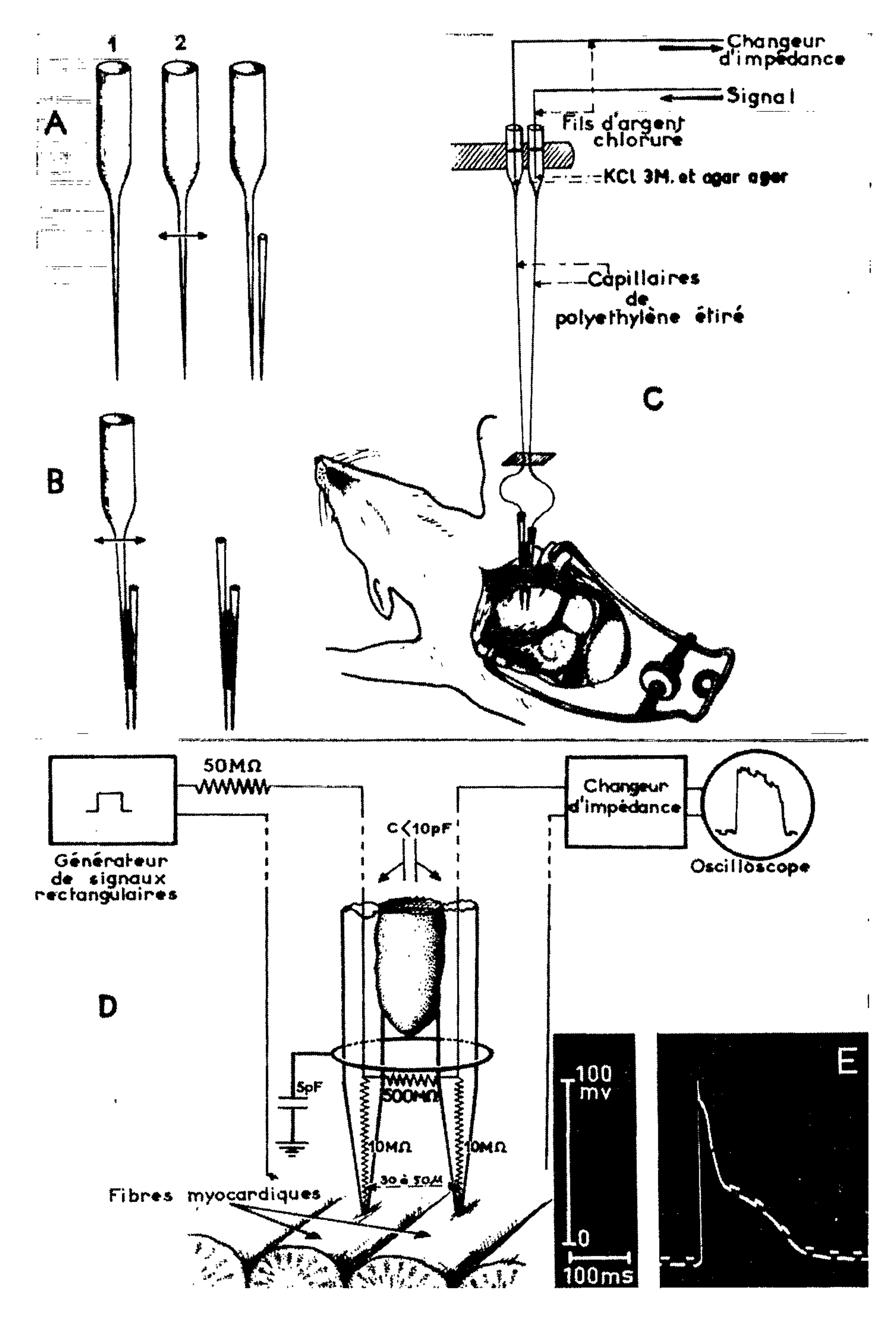
PHYSIOLOGIE. — *Évaluation, au cours de l'activité, de la résistance membranaire du myocarde ventriculaire. Utilisation de deux microélectrodes jumelées.* Note (*) de MM. **Yves-Michel Gargouil**, **Robert Tricoche** et **Claude Bernard**, présentée par M. Léon Binet.

Deux microélectrodes peuvent être jumelées sous contrôle microscopique par polymérisation d'une résine époxyde. Elles se fichent et demeurent simultanément dans les fibres du myocarde ventriculaire. Cette stabilité permet l'application, *in situ*, des techniques d'évaluation de la résistance membranaire lors de l'activité.

Les variations de l'impédance membranaire se manifestant lors de l'activité du tissu de Purkinje ont été observées par Weidmann ([1]). La technique utilisée par cet auteur consiste à introduire simultanément dans les fibres deux microélectrodes distantes de 50 à 100 μ. L'une des microélectrodes permet d'appliquer, aux bornes de la membrane, des signaux rectangulaires dont le décours électrotonique se superpose à l'activité enregistrée par l'intermédiaire de l'autre microélectrode. Ces électrodes sont introduites facilement dans le tissu de Purkinje qui ne présente pas d'activité contractile. Coraboeuf et coll. ([2]) purent observer l'évolution de la résistance membranaire lors de l'activité du myocarde ventriculaire; toutefois, les contractions, qui animent ce tissu, rendaient difficile un maintien simultané des deux électrodes à l'intérieur des fibres. Garnier et coll. ([3]) ont enregistré des modifications de résistance membranaire survenant au cours de l'activité ventriculaire du cœur isolé de Cobaye. Celui-ci était perfusé avec des milieux sans calcium ni magnésium. Malgré la faible activité mécanique de la préparation l'empalement simultané des deux électrodes était difficile à réaliser.

Devant évaluer, *in situ*, la résistance membranaire de la fibre ventriculaire du cœur de Rat, nous avons envisagé la mise au point d'une technique qui permettrait d'atténuer les difficultés rencontrées lors de la mise en œuvre des méthodes classiques. Le jumelage rigide de deux microélectrodes, dont les pointes seraient maintenues éloignées, devrait en effet faciliter l'empalement simultané des cellules. Ces deux électrodes seraient différentes des électrodes doubles utilisées par Coombs, Eccles et Fatt ([4]), Benoit et Coraboeuf ([5]), Coraboeuf et Benoit ([6]), Coraboeuf et coll. ([7]); les pointes de ces dernières sont en effet étroitement accolées, ce type d'électrode ne convient pas aux évaluations de résistance membranaire.

Deux micropipettes de verre sont étirées selon la technique classique à l'aide d'une machine à gravité [Mac Leod ([8])]. L'une de ces micropipettes est conservée intacte avec sa partie évasée. La seconde est sectionnée, sa pointe seule étant conservée. Sous contrôle microscopique, au niveau de la partie fine de la première micropipette, une goutte de résine époxyde (« Araldite Ciba ») est déposée délicatement. La partie fine de la seconde micropipette est amenée près de la première, de telle sorte que les pointes



A. Présentation des deux micropipettes.
B. Les deux micropipettes sont jumelées par polymérisation d'une résine époxyde.
C. Utilisation *in situ*. Montage souple des deux microélectrodes jumelées.
D. Caractéristiques électriques du montage.
E. Variations de la résistance membranaire au cours de l'activité ventriculaire du cœur de Rat isolé et perfusé à 24°C.

extrêmes se trouvent distantes de 30 à 50 μ (ces pointes sont alignées par rapport à une droite normale à l'axe de l'une des électrodes avec une précision de ± 2 à 2,5 μ). Ce montage est conservé à l'abri de la poussière pendant 12 à 24 h afin de permettre la polymérisation de la résine et les deux micropipettes sont alors jumelées. Elles sont portées à ébullition pendant 45 mn dans une solution de KCl 3M, ce qui achève de consolider le collage et permet leur remplissage par la solution conductrice (*fig.* A et B).

Ces microélectrodes jumelées sont reliées selon le montage classique de Weidmann ([1]), l'une à un étage changeur d'impédance, l'autre à un dispositif générateur de signaux rectangulaires. Pour effectuer cette liaison, nous utilisons des tubes de polyéthylène, étirés et remplis de solution conductrice gélifiée par de l'agar-agar conformément à la technique originale récemment mise au point par Benoit ([9]). Après rinçage à l'eau distillée et séchage, les caractéristiques du montage au niveau des deux électrodes jumelées sont les suivantes : la résistance en série avec les deux électrodes est supérieure à 250 MΩ et atteint fréquemment 500 MΩ, la résistance de chaque électrode est de 10 MΩ environ, la capacité par rapport à la masse est de l'ordre de 5 pF (*fig.* D). Pour éviter tout court-circuit au niveau de la jonction du capillaire de polyéthylène et de la microélectrode les tubes conducteurs sont maintenus écartés à l'aide d'un fin fragment de ruban adhésif (*fig.* C).

L'ensemble très souple permet, sans aucun contrôle microscopique, d'introduire simultanément, dans les cellules myocardiques en mouvement, deux électrodes à une distance de 30 à 50 μ. Une vérification systématique de l'empalement est effectuée par commutation de chacune des deux microélectrodes sur l'entrée du changeur d'impédance. La résistance de chaque électrode est évaluée ainsi que l'isolement de chaque circuit. L'expérience montre que dans la plupart des cas, au niveau du cœur isolé ou du cœur maintenu *in situ*, les deux électrodes se fichent simultanément dans les cellules du myocarde ventriculaire sous l'influence de leur propre poids. Ces électrodes jumelées demeurent à l'intérieur des fibres aussi longtemps que les microélectrodes simples. Un enregistrement réalisé lors de l'application de notre technique est présenté sur la figure E, il permet d'évaluer les variations de résistance membranaire survenant au cours de l'activité ventriculaire du cœur de Rat isolé et perfusé à 24°C.

(*) Séance du 17 juillet 1963.
([1]) S. WEIDMANN, *J. Physiol.* (London), 115, 1951, p. 227-236.
([2]) E. CORABŒUF, F. ZACOUTO, Y. M. GARGOUIL et J. LAPLAUD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2934.
([3]) D. GARNIER, E. CORABŒUF et A. PAILLE, *C. R. Soc. Biol.*, 155, 1961, p. 2430-2434.
([4]) J. S. COOMBS, J. C. ECCLES, et P. FATT, *J. Physiol.* (London), 130, 1955, p. 291-325.
([5]) P. H. BENOIT et E. CORABŒUF, *C. R. Soc. Biol.*, 149, 1955, p. 1435-1438.
([6]) E. CORABŒUF et P. H. BENOIT, *C. R. Soc. Biol.*, 150, 1956, p. 1234-1237.
([7]) E. CORABŒUF, J. BOISTEL, Y. M. GARGOUIL, J. LAPLAUD et G. GALAND, *C. R. Soc. Biol.*, 253, 1952, p. 445-460.
([8]) P. MAC LEOD, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 923-927.
([9]) P. H. BENOIT, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962, p. 1465-1466.

(*Laboratoire de Physiologie animale, Faculté des Sciences, Poitiers.*)

BIOLOGIE. — *Recherches expérimentales sur la localisation intra-cérébrale du facteur chromactif des Insectes.* Note (*) de Mme **Marie Raabe**, présentée par M. Louis Fage.

L'injection à des Phasmides d'extraits effectués à partir des différentes parties du cerveau de quelques Dictyoptères, Orthoptères, Coléoptères, montre que le facteur chromactif cérébral est toujours localisé dans la région tritocérébrale. Il est absent de la *pars intercerebralis* et du deutocérébron et existe peut-être dans les régions latérales du protocérébron.

Hanström en 1936-1940 [(1) à (4)], puis Brown et Meglitsch (1940) (5), Thomsen (1945) (6), Dupont-Raabe (1952) (7) ont montré la présence dans les *corpora cardiaca* des Insectes d'un principe actif sur les chromatophores des Crustacés, qui pourrait être identique à l'un des principes chromactifs de ceux-ci (8), et n'a chez les Insectes qu'une action modérée sur les mouvements des pigments [Dupont-Raabe (7)], son rôle essentiel étant probablement un rôle myotrope, [Cameron, 1953 (9)].

Le principe chromactif C des Insectes lui est probablement apparenté [(7), (10)] et se localise dans le système nerveux central et notamment dans le cerveau où il est présent chez beaucoup d'espèces sinon chez toutes. Chez les Phasmides la localisation cérébrale a pu être précisée expérimentalement par l'injection d'extraits de différentes parties du cerveau : elle est exclusivement tritocérébrale (11).

Des éléments neurosécréteurs tritocérébraux et une voie nerveuse unissant le tritocérébron aux *corpora cardiaca* (les *nervi corporis cardiaci* III) ont été trouvés, d'abord chez les Phasmides, puis chez des Insectes d'ordres variés [(12) à (17)], ce qui fait qu'on peut proposer l'hypothèse suivante : le facteur chromactif C est élaboré dans le tritocérébron et chemine par les *nervi corporis cardiaci* III jusqu'aux *corpora cardiaca* où s'effectue sa transformation en un facteur A, actif sur les pigments des Crustacés et jouant le rôle de facteur myotrope des Insectes. Il reste cependant à rechercher par voie expérimentale si la localisation cérébrale est de façon générale identique à celle des Phasmides. C'est le but du travail qui va être relaté et qui utilise des Dictyoptères, des Orthoptères et des Coléoptères (18).

Le partage du cerveau des Insectes en fragments est une opération difficile qui peut être pratiquée uniquement sur des espèces possédant d'assez gros cerveaux et où les différentes parties de cet organe apparaissent distinctement. Il pourrait arriver qu'un petit fragment étranger à la portion examinée s'y intègre à la suite d'un glissement de tissus lors des sections de partage. Pour pallier à cette source d'erreur les expériences

ont été refaites plusieurs fois avec des extraits préparés indépendamment les uns des autres chaque fois à partir d'un seul cerveau.

Les résultats ont toutefois été homogènes. Il apparaît, comme on peut le voir sur le tableau ci-dessous, que la substance active est toujours présente en grande quantité dans le tritocérébron. Elle est totalement absente de la *pars intercerebralis* et du deutocérébron. Les extraits effectués à partir des régions latérales du protocérébron, qui étaient inactifs chez les Phasmides, ont été généralement actifs dans les espèces examinées. Le tritocérébron adhérant dans sa partie ventrale aux régions latérales du protocérébron, on ne peut dire actuellement si cette activité est due au fait que cette partie du cerveau contient également des éléments intéressés dans l'élaboration de la substance chromactive, ce qui pourrait être puisqu'on connaît la présence de cellules neurosécrétrices dans cette région, ou si elle est due à des éléments tritocérébraux incorporés accidentellement dans les fragments lors du partage du cerveau.

	Effet des extraits sur les pigments du Phasme.			
Ordre et espèce.	*Pars inter-cerebralis.*	Portions latérales du proto-cérébron.	Deuto-cérébron.	Trito-cérébron.
DICTYOPTÈRES :				
Rhyparobia maderæ	o	+++++	o	+++++
Periplaneta americana	o	+++		+++++
Blabera fusca		++++		+++++
ORTHOPTÈRES :				
Locusta migratoria	o	++++	o	+++++
Schistocerca gregaria	o	+++	o	+++++
COLÉOPTÈRES :				
Dytiscus marginalis	o	++++		++++
Melolontha melolontha		++++		+++++

+++++, effet maximal; ++++, effet fort; +++, effet moyen; +, effet faible; o, effet nul.

Je tiens à signaler l'aide que m'ont apporté le laboratoire de Lutte biologique et de Biocénotique de la Minière et la Station de Zoologie agricole et de Lutte biologique d'Antibes.

(*) Séance du 17 juillet 1963.
(1) *Kungl. Fysiogr. Sällsk. Förhandl. Lund*, 6, n° 8, 1956, p. 58-62.
(2) *Kungl. Svensk. Vetenskal. Handl.* 16, n° 3, 1937, p. 3-99.
(3) *Kungl. Fysiogr. Sällsk. Handl. Lund*, 49, n° 16, 1938, p. 3-17.
(4) *Kungl. Fysiogr. Sällsk. Handl. Lund*, 51, n° 12, 1940, p. 3-20.
(5) *Biol. Bull.*, 79, 1940, p. 409-418.
(6) *Biol. Medd. Kbh.*, 19, n° 4, 1943, p. 1-38.
(7) *Arch. Zool. exp. gén.*, 89, n° 3, 1952, p. 102-112.
(8) CARLISLE, DUPONT-RAABE et KNOWLES, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 665.
(9) *Nature*, 172, 1953, p. 349.

([10]) DUPONT-RAABE, *Arch. Zool. exp. gén.*, 94, 1957, p. 61-294.
([11]) DUPONT-RAABE, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 950.
([12]) DUPONT-RAABE, *Ann. Sc. Nat. Zool.*, 18, 1956, p. 293-303.
([13]) DUPONT-RAABE, *Ann. Biol.*, 32, n° 78, 1956, p. 247-282.
([14]) DUPONT-RAABE, *Zweites Intern. Symp. Neurosekretion*, Springer-Verlag, 1957, p. 85-90.
([15]) DUPONT-RAABE, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1240.
([16]) RAABE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1171.
([17]) RAABE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1552.
([18]) Les extraits des espèces envisagées sont injectés à des Phasmes sur lesquelles on peut observer leur effet sur la migration des pigments.

(Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris).

BIOLOGIE. — *Résultats préliminaires sur la nature chimique de l'hormone inhibitrice du cerveau des Néréidiens (Annélides Polychètes).* Note (*) de MM. **Maurice Durchon, Jean Montreuil** et Mme **Yolande Boilly-Marer**, transmise par M. Louis Fage.

L'un de nous (Durchon, 1952) [1] a montré que le cerveau des Néréidiens produisait une hormone inhibitrice de la maturité génitale et de l'épitoquie. D'autre part, cette hormone n'est pas spécifique (Boilly-Marer, 1962) [2].

Nous avons traité des cerveaux de *Nereis diversicolor* O. F. Müller [3] de manière à obtenir trois groupes de constituants chimiques : une « fraction protéidique », une « fraction lipidique », une « fraction micromoléculaire hydrosoluble ». L'activité de chacune de ces fractions a été étudiée *in vitro* et *in vivo*.

Techniques. — 1° Obtention des fractions, 5 000 cerveaux de *N. diversicolor*, prélevés sur le vivant [4], préalablement lavés à l'eau de mer, sont homogénéisés à l'aide d'un appareil de Potter et Elvejhem dans 20 ml d'eau distillée maintenue à 0°C. A la suspension obtenue, on ajoute 300 ml de méthanol redistillé, refroidi à — 20°C. Après un repos de 10 mn à — 20°C, on centrifuge pendant 15 mn à 3 000 g. La solution méthanolique est recueillie; le sédiment est de nouveau traité comme précédemment. Il est ensuite extrait deux fois par 20 ml d'eau distillée stérile. Le résidu insoluble est éliminé et les deux solutions aqueuses sont rassemblées et lyophilisées. Le résidu sec représente la fraction « protéidique ».

Les deux solutions méthanoliques sont réunies et évaporées sous vide à siccité. Le résidu huileux est mis en suspension dans 20 ml d'eau distillée stérile et soumis à trois extractions successives par 100 ml d'éther sans peroxydes. La solution aqueuse, délipidée, est lyophilisée et donne la « fraction micromoléculaire hydrosoluble ».

Les trois solutions éthérées sont rassemblées et lavées à l'eau distillée. Après élimination de l'éther par distillation sous vide, elles abandonnent un résidu huileux qui représente la « fraction lipidique ».

2° *Étude de l'activité.* — Les fractions obtenues sont reprises par l'eau de mer stérile (fractions protéidique et micromoléculaire hydrosoluble) ou l'huile d'olive (fraction lipidique) de façon à obtenir une concentration correspondant à 1000 cerveaux pour 0,75 ml.

Deux tests biologiques ont été utilisés : la spermatogenèse mâle et l'épitoquie. Le premier a été étudié *in vitro* selon la méthode de culture organotypique mise au point par Durchon et Schaller [5]. Des parapodes de *N. diversicolor*, mâles, ont été cultivés, soit sur milieu anhormonal (série témoin), soit sur milieux contenant de 8 à 10 µl des solutions précitées. Le deuxième test choisi : le déclenchement expérimental de l'épitoquie a été étudié, *in vivo*, par injection, tous les deux jours, de 10 µl de chacune

des solutions, respectivement, à trois séries d'individus de *Perinereis cultrifera* Grube, décérébrés. En outre, des animaux témoins ont été élevés dans les mêmes conditions (jeûne, 18°C + 2) (une série de vers décérébrés, deux séries de *Nereis* décérébrés, recevant respectivement, tous les deux jours, 10 µl d'eau de mer stérile ou d'huile d'olive).

RÉSULTATS. — Ils sont groupés dans les tableaux I et II, dont l'examen montre que seule la « fraction micromoléculaire hydrosoluble » est efficace; elle est capable : *in vitro*, de retarder la spermatogenèse, et, *in vivo*, d'inhiber le déclenchement de l'épitoquie expérimentale chez les individus décérébrés. Cette inhibition coïncide toujours avec le temps pendant lequel les injections sont pratiquées : un arrêt de ces dernières (50 jours après décérébration) permet l'apparition de l'épitoquie expérimentale (40 jours, en moyenne, après cessation des injections).

TABLEAU I.

Action des fractions isolées sur la spermatogenèse de Nereis diversicolor.
(Étude en culture organotypique.)

Milieux	Anhormonal.	Avec fraction protéidique.	Avec fraction lipidique.	Avec fraction micromoléculaire.
Action	Spermatogenèse en 4 jours	Spermatogenèse en 4 jours	Spermatogenèse en 4 jours	Spermatogenèse en 11 jours

TABLEAU II.

Action des fractions sur le déclenchement de l'épitoquie expérimentale.
(Étude *in vivo* sur *Perinereis cultrifera.*)

	Témoins : individus			Décérébrés ayant reçu des injections de		
	décérébrés.	décérébrés et injections d'eau de mer.	décérébrés et injections d'huile d'olive.	fraction protéidique.	fraction lipidique.	fraction micromoléculaire.
Évolution...	Subépitoques en 50 jours	Subépitoques en 50-60 jours	Subépitoques en 50 jours	Subépitoques en 50 jours	Subépitoques en 50 jours	Encore atoques au bout de 50 jours

On doit donc considérer que l'hormone inhibitrice du cerveau des Néréidiens est contenue dans cette fraction micromoléculaire hydrosoluble dont l'étude est en cours.

(*) Séance du 2 septembre 1963.
(¹) *Ann. Sc. Nat.*, Zool., 14, 1952, p. 119-206.
(²) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2830.
(³) Le matériel a été récolté au Laboratoire de Biologie maritime et régionale de Wimereux.
(⁴) Les Assistants du Laboratoire de Zoologie (Lille) ont participé au prélèvement des cerveaux.
(⁵) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5615.

(*Laboratoire de Zoologie*
et *Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences de Lille.*)

BIOLOGIE. — *Régénération céphalique et polarité chez* Sabellaria spinulosa *Leuckart* (*Annélide Polychète*). Note (*) de M. **Roger Marcel**, transmise par M. Louis Fage.

Dehorne (1949) a étudié histologiquement la régénération postérieure chez *Sabellaria spinulosa*. Mais, à notre connaissance, aucune expérimentation relative à la régénération céphalique n'a été entreprise.

Nous nous sommes proposés d'étudier expérimentalement la morphogenèse de la tête chez ce Polychète.

Matériel et techniques. — Les individus étudiés appartiennent à l'espèce *Sabellaria spinulosa* Leuckart. Ils ont été récoltés au Laboratoire Maritime de Wimereux. Toutes les opérations ont été effectuées après anesthésie au chlorure de magnésium (solution à 77,7 °/₀₀ dans l'eau distillée). Sur ces vers, les territoires de régénération ont été recherchés par des sections effectuées à différents niveaux (région thoracique, région abdominale, limite entre thorax et abdomen). Des greffes de fragments d'individus ont été pratiquées en respectant ou non la polarité; greffons et porte-greffes sont réunis par quatre agrafes en fil d'argent de 70 μ. Trois types d'homogreffes ont été réalisés : l'un respecte l'orientation antéro-postérieure et dorso-ventrale (*fig.* 1 A), le second inverse l'orientation antéro-postérieure (*fig.* 1, B) et le troisième oppose à la fois cette dernière et l'orientation dorso-ventrale (*fig.* 1, C).

Résultats. — 1° *Territoires de régénération.* — Les opérations effectuées (coupures en avant du premier segment thoracique, entre thorax et abdomen, dans la région abdominale) permettent de conclure à l'existence d'un territoire céphalique, dans la région thoracique, et à celle d'un territoire caudal dans toute la région abdominale. Ces deux territoires ne chevauchent qu'au niveau de la face postérieure du dernier segment parathoracique.

2° *Polarité.* — Par souci de simplification, nous appellerons « porte-greffe » la portion antérieure qui conserve la tête et « greffon » la portion postérieure ou antérieure privée de tête, quelle que soit la grandeur relative des éléments en présence.

a. Homogreffes respectant les orientations antéro-postérieure et dorso-ventrale (*fig.* 1, A). — Le porte-greffe est constitué par : la tête, le thorax et le premier segment abdominal d'un individu; le greffon est formé par le thorax et l'abdomen d'un second individu. Dans la moitié des cas (12 survivants), dans un délai de trois à quatre semaines, des têtes se sont différenciées en position latéro-ventrale, au niveau de la zone de suture (du côté gauche ou du côté droit). Dans les 2/3 des cas, des demi-têtes ont régénéré. Il n'existe en effet qu'un seul pédoncule operculaire avec les appendices céphaliques correspondants. Il en est de même du premier segment. Le stomodæum est toujours perforé.

b. Homogreffes avec inversion de l'orientation antéro-postérieure (*fig.* 1, B). — Le porte-greffe est constitué par la tête, le segment prothoracique et deux segments parathoraciques; le greffon par les deux premiers segments parathoraciques retournés de 180° autour de l'axe dorso-ventral. Dans un délai moyen de 15 jours, une tête normale et complète a régénéré sur le premier segment thoracique du greffon chez tous les individus (3 survivants).

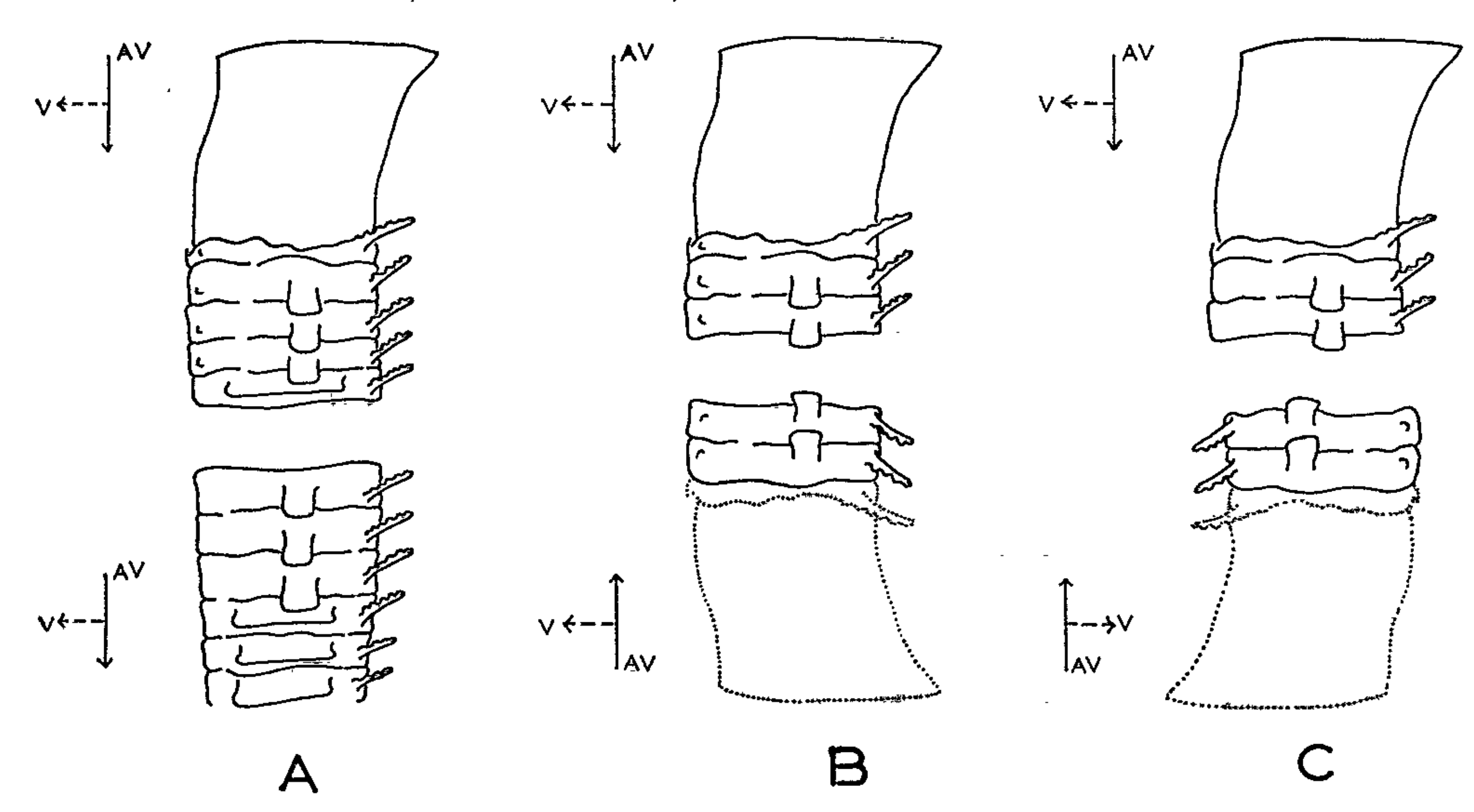


Fig. 1. — Schéma relatif aux types d'homogreffes pratiqués.
AV, face antérieure; V, face ventrale.

c. Homogreffes avec inversion des orientations antéro-postérieure et dorso-ventrale (*fig.* 1, C). — Dans les 3/4 des cas (4 survivants), une tête complète a régénéré à la partie antérieure du greffon; la polarité a donc été respectée.

Conclusion. — Les résultats obtenus expérimentalement montrent que les régénérations céphaliques obtenues correspondent toujours à la polarité du greffon. D'autre part, une étude histologique nous a permis de conclure à un effet d'induction. En effet, dans le cas de régénération de demi-têtes (2°, *a*), nous avons constaté un raccordement unilatéral entre les deux portions, droite et gauche, des chaînes nerveuses du porte-greffe et du greffon : la formation d'une demi-tête correspond toujours à l'extrémité libre du cordon nerveux correspondant.

Dans les cas où une tête entière est régénérée (2°, *b* et 2°, *c*) et en particulier après inversion des orientations antéro-postérieure et dorso-ventrale, les deux extrémités des cordons du greffon sont libres.

Ces résultats semblent plaider en faveur de l'existence d'une polarité et d'un effet d'induction de la chaîne ventrale dans la régénération céphalique chez *Sabellaria spinulosa*. De nouvelles expériences sont en cours.

(*) Séance du 2 septembre 1963.

(*Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences de Lille.*)

BIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Mise en évidence d'une action du complexe céphalique neurosécrétoire sur la glande androgène et les gonades de* Nerocila orbignyi (*Schiœdte et Meinert*) (*Isopode, Cymothoïdæ*). Note (*) de M. **Jean-Paul Trilles**, transmise par M. Louis Fage.

Il a été démontré que le changement de sexe chez les Isopodes *Cymothoïdæ* [(1), (2)] était accompagné d'une involution de la glande androgène. Ces Isopodes possèdent d'abord une glande androgène au stade mâle, puis celle-ci dégénère, plus ou moins précocement suivant les espèces, au stade femelle. La cause de l'involution de la glande androgène n'est pas connue. Mais, à ce sujet, Charniaux-Cotton (3) a émis l'hypothèse que le complexe céphalique organe X-glande du sinus devait jouer un rôle dans le mécanisme de régulation du cycle de la glande androgène chez certaines espèces de Crustacés.

Cette hypothèse semble être justifiée par les expériences que je viens d'effectuer, et dont j'expose ici les premiers résultats.

Méthodes d'expérimentation. — Une quarantaine d'animaux, appartenant à l'espèce *Nerocila orbignyi*, pris au stade femelle, ont reçu des implantats de glandes céphaliques, provenant d'individus au stade mâle. Malheureusement, les animaux supportant assez mal l'opération et la mortalité a été de 90 %. Les animaux, mis en expérience, mesuraient de 19 à 19,5 mm de longueur totale et de 8 à 8,5 mm de largeur. Les indices sexuels [tels que les a définis Montalenti (4)] variaient de 41 à 44, pour les quatre animaux ayant survécu à l'opération. Des femelles témoins ont été mises en élevage simultanément et ont été sacrifiées en même temps que celles ayant subi des greffes.

Résultats. — *Témoins :* Les individus témoins présentent, dans tous les cas, des utricules testiculaires dégénérés, fripés, sans aucune spermatogenèse. Dans leur lumière, très étroite, on ne trouve que quelques noyaux gigantesques très chromophiles et des cellules germinales mâles très rares. La vitellogenèse est active; l'ovaire est très développé et les ovocytes mesurent de 400 à 700 μ. La glande androgène est dégénérée; les limites cellulaires ne sont en général plus visibles; les noyaux sont moins granuleux. Le tout forme un tissu très lâche, progressivement envahi par du tissu adipeux. La vésicule séminale est remplie de sperme ainsi que le canal déférent; par contre, on ne trouve aucun spermatozoïde, ni dans la portion du spermiducte qui longe l'ovaire, ni dans la partie postérieure qui aboutit aux appendices copulateurs. Chez les animaux qui ont mué, les indices sexuels n'ont pratiquement pas varié. Par contre, les appendix masculina ont diminué de taille. Celles-ci s'échelonnent entre 1 970 et 2 300 μ.

Animaux ayant subi une greffe céphalique. — de 25 à 30 jours après la greffe, l'aspect est le suivant : Les utricules testiculaires sont gonflés par des cellules germinales très abondantes, serrées les unes contre les

autres. J'ai pu observer quelques spermatogonies, de nombreux spermatocytes et des spermatides assez nombreuses. Ces utricules possèdent une lumière importante, grossièrement arrondie, mesurant de 130 à 200 μ environ de diamètre. Le canal déférent, qui longe l'ovaire, présente un cordon continu de spermatozoïdes, qui rejoint pratiquement le stock résiduel emmagasiné dans la vésicule séminale. La glande androgène est bien développée, massive; les cellules sont jointives et les noyaux mesurent de 10 à 14 μ environ. Ce tissu sécréteur est, dans ce cas, pratiquement semblable à celui qu'on peut observer chez les mâles adultes ou les individus au stade intermédiaire. Dans l'amas postérieur androgène j'ai pu cependant constater que certaines cellules seulement, groupées en plusieurs amas distincts, étaient bien développées. Ces groupements particuliers sont surtout localisés en bordure de la glande. D'autres cellules, au contraire, sont dégénérées; ceci correspond peut-être à une deuxième involution après une régénération provoquée par le greffon, ou alors à une action limitée de ce dernier. Les ovocytes sont bien développés mais leur évolution semble avoir été ralentie. Ils mesurent 350 μ environ de diamètre. Les indices sexuels et les appendix masculina sont restés les mêmes. I = 41 à 44. App. masc. : de 2 350 à 2 580 μ environ.

En conclusion, nous pouvons donc signaler que ces expériences semblent confirmer l'hypothèse de Charniaux-Cotton et démontrer l'existence d'une action positive du complexe céphalique neurosécrétoire sur le développement et la persistance de la glande androgène chez les Isopodes *Cymothoidæ* à hermaphrodisme protandre. Cette action s'accompagne d'une influence sur le développement des gonades, positive en ce qui concerne la partie mâle et négative, semble-t-il, en ce qui concerne les ovaires. Ces résultats semblent compléter — également — ceux qui avaient été obtenus par Carlisle (5), chez la crevette hermaphrodite protandrique, *Lysmata seticaudata*.

(*) Séance du 19 août 1963.

(1) J. BONNENFANT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1518.

(2) REMY et VEILLET, *Bull. de la Soc. Lorraine des Sciences*, 1961, p. 53.

(3) H. CHARNIAUX-COTTON, *General and Comparative Endocrinology*, suppl. I, 1962, p. 241.

(4) G. MONTALENTI, *Publ. Staz. Zool. Napoli*, 18, 1941, p. 337.

(5) D. B. CARLISLE, *Publ. Staz. Zool. Napoli*, 25, 1954, p. 241.

(*Laboratoire de Biologie animale-S. P. C. N., Faculté des Sciences de Montpellier et Station biologique de Sète.*)

PHARMACOLOGIE. — *Un nouvel antibiotique à propriétés cytostatiques : la rubidomycine.* Note de MM. **Maurice Dubost**, **Pierre Ganter**, **René Maral**, **Léon Ninet**, Mme **Sylvie Pinnert**, MM. **Jean Preud'homme** et **Georges-H. Werner**, présentée par M. Marcel Delépine.

Un antibiotique doué de propriétés cytostatiques, le 13.057 R. P., que nous appellerons rubidomycine, a été isolé à l'état de base libre à partir des cultures de deux souches de *Streptomyces cœruleorubidus* (nos 8.899 et 31.723 de notre collection). Son chlorhydrate est un sel cristallin, rouge orangé, qui répond à la composition suivante (%) : C 55,40; H 5,45; O 28,80; N 2,40; Cl 6,15.

Valeurs calculées (%) pour $C_{27}H_{31}O_{11}N$, HCl : C 55,72; H 5,54; O 30,24; N 2,41; Cl 6,09.

Le spectre ultraviolet en solution dans l'éthanol est caractérisé par des maximums d'absorption aux longueurs d'onde suivantes :

$E^{1\%}_{1\,cm}$	594	410	129	218	120
λ (mμ)	236	255	290-295	482-498	533

Les solutions dans l'eau distillée et dans le soluté physiologique sont relativement stables; le pH d'une solution aqueuse de chlorhydrate à 0,1 mg/ml est voisin de 6,4.

La rubidomycine se rapproche du groupe de la rhodomycine ([1]), mais ses propriétés permettent de l'en différencier.

Toxicité ([7]). — La toxicité a été déterminée sur souris G. S., âgées de 5 semaines, mâles et femelles.

Doses quotidiennes léthales : 50 % (en mg/kg)

Toxicité.	Voie s. c.	Voie i. p.	Voie i. v.	Voie p. o.
Aiguë (*)	47,0	5,6		
Subaiguë (**)	10,0	2,3	8,7	75,0

(*) Un seul traitement; durée d'observation des souris : 3 semaines.
(**) Cinq traitements journaliers successifs; durée d'observation des souris : 1 mois.

Une action est observée sur le système lymphoïde de la rate et, plus accessoirement, sur celui du thymus et des ganglions. Il s'agit de phénomènes involutifs aux fortes doses et d'un processus d'hyperplasie aux faibles doses.

Activité ([7]). — Notre antibiotique inhibe la croissance des bactéries Gram-positives, il est peu actif sur les Gram-négatives. A la concentration maximale non cytotoxique (0,3 μg/ml) ce produit n'inhibe pas la multiplication des virus de la vaccine, de l'herpès, des adénovirus et de l'influenza en cultures de cellules; l'inhibition de l'effet cytopathique des virus de la vaccine et de l'herpès pour les cellules KB et les cellules embryon-

naires de souris, observée en présence de 0,7 μg/ml, est liée à la cytotoxicité de ce produit.

L'intérêt de la rubidomycine réside essentiellement dans son activité cytostatique.

TABLEAU I.

Activité de la rubidomycine vis-à-vis de tumeurs de la Souris.

Nature de la tumeur.	Greffe sur souris.	Greffe par voie.	Mode d'appréciation des résultats (*).	Voie de traitement (**).	Activité.
Sarcome 180 (solide)	G. S.	s. c.	I. P.	s. c.	+
				i. p.	—
				i. v.	+
				p. o.	—
Ehrlich (ascite)	G. S.	i. p.	I. P. et P. V.	i. p.	+
				s. c.	—
				i. v.	+
				p. o.	—
Adéno-carcinome mammaire T. M.	R III	s. c.	I. P.	s. c.	+
				i. v.	+
				p. o.	—
Adéno-carcinome mammaire Mn	C_{57} Bl	s. c.	I. P.	s. c.	+
Adéno-carcinome mammaire T. M. S.	R III	Spontané	I. P.	s. c.	±
Leucémie A. K. R.	A. K. R.	i. p.	P. V.	i. p.	+
				i. v.	+
				p. o.	—
Leucémie myéloïde C_{1498}	C_{57} Bl/6	i. p.	P. V.	i. p.	+
Leucémie lymphoblastique X.	C_{57} Bl/6	i. p.	P. V.	i. p.	+
Réticulo-sarcome	C_{57} Bl	s. c.	I. P. et P. V.	i. p.	+
Sarcome benzo-pyrène	C_{57} Bl	s. c.	I. P.	s. c.	+
Adéno-carcinome papillaire pulmonaire	C_{57} Bl	s. c.	I. P.	s. c.	+

(*) I. P., % inhibition pondérale des tumeurs traitées par rapport aux tumeurs témoins (activité + si I. P. est supérieur à 55 %).

P. V., % de survie des souris traitées par rapport aux témoins (activité + si P. V. est supérieur à 25 %).

(**) Les traitements débutent le jour de la greffe et sont poursuivis pendant 5 jours (tumeurs solides ou liquides) ou 8 jours (leucémies) aux doses de 2,5 mg/kg, s. c. ou i. v.; 1,25 mg/kg, i. p.; 12,5 mg/kg, p. o..

a. Sa cytotoxicité a été étudiée à l'aide de diverses méthodes :

— examen au microscope de cultures de cellules KB en tubes stationnaires : destruction cellulaire à la concentration de 2,5 μg/ml;

— dosage des protéines cellulaires de cultures KB ([1]) : la concentration inhibitrice 50 % est environ 0,6 μg/ml;

— mesure des zones d'inhibition obtenues par diffusion de l'antibiotique en gélose recouvrant une culture cellulaire en nappe ([2]) : les diamètres des zones d'inhibition sont proportionnels aux logarithmes des concentrations;

— coloration par l'éosine ([5]) de cellules de la tumeur ascitique d'Ehrlich mises en contact avec diverses concentrations : 50 % de cellules colorées (mortes) à la concentration 100 μg/ml;

— coloration par la méthode de Feulgen de cellules cultivées *in vitro* et de cellules de la tumeur ascitique d'Ehrlich : puissante activité mitostatique.

b. Les résultats obtenus dans le traitement de diverses tumeurs de la Souris sont résumés dans le tableau I.

La rubidomycine, active par voies s. c., i. p. ou i. v., est inactive par voie buccale.

Son index thérapeutique DL_{10}/DA_{90} est égal à 10 [DL_{10}, dose léthale 10 % pour la Souris; DA_{90}, dose diminuant de 90 % le poids des tumeurs (sarcome 180) chez les souris traitées].

Lorsque les traitements sont institués tardivement après la greffe des tumeurs, l'activité cytostatique du produit est considérablement diminuée.

De même qu'un autre antibiotique à activité antitumorale ([3]), la rubidomycine manifeste une certaine activité cancérogène (production de sarcomes sous-cutanés au point d'injection du produit chez des souris XVII).

Une action tératogène du produit n'a pas pu être mise en évidence chez les souris G. S. et R. P., mais cette action est nette chez l'embryon de poulet traité au 4e jour d'incubation.

La rubidomycine, produit mitostatique actif sur des tumeurs solides et liquides et sur des leucémies, possède des propriétés physicochimiques et biologiques qui paraissent identiques à celles de la daunomycine récemment isolée à partir d'une souche de streptomyces ([6]).

([1]) H. Brockmann, K. Bauer et I. Borchers, *Chem. Ber.*, 84, 1951, p. 700.
([2]) Y. Chabbert et H. Vial, *Exp. Cell. Res.*, 22, 1961, p. 264.
([3]) R. Maral et P. Ganter, *VIIIe Congrès International du Cancer*, Moscou, 1962, p. 486.
([4]) V. I. Oyama et H. Eagle, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, New-York, 91, 1956, p. 305.
([5]) R. A. Shreck, *Amer. J. Cancer*, 28, 1936, p. 389.
([6]) A. Di Marco et coll., Communication au IIIe Congrès de Chimiothérapie, Stuttgart, juillet 1963 (sous presse).
([7]) Les doses indiquées sont exprimées en chlorhydrate de rubidomycine (93,5 % de produit actif).

(Laboratoires de Recherches de la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc, Vitry-sur-Seine, Seine.)

PHARMACODYNAMIE. — *Sur de nouveaux dérivés de la pipérazine doués d'activité curarisante.* Note (*) de MM. **René Hazard, Jean Cheymol, Pierre Chabrier, François Bourillet** et Mme **Raymonde Eche-Fialaire**, présentée par M. Léon Binet.

Les auteurs décrivent la préparation de nouveaux sels d'ammonium quaternaires dérivés de la 2-méthyl et 2.5-diméthylpipérazine et comparent leurs propriétés curarisantes à celles des composés correspondants dérivés de la pipérazine.

Dans de précédentes Notes [(1) et (2)], nous avons décrit de nouveaux dérivés de la pipérazine de formule générale (I) et étudié les variations des propriétés pharmacologiques suivant la nature du groupement A, la nature des radicaux R, R′, R″ et la valeur de l'indice n.

$$RR'R''\overset{\oplus}{N}(CH_2)_n—A—N\langle\;\;\;\rangle N—A—(CH_2)_n\overset{\oplus}{N}RR'R'',\ 2\overset{\ominus}{Br}$$

(I)

Nous nous sommes proposés de préparer quelques dérivés analogues de la 2-méthyl et 2.5-diméthylpipérazine dans lesquels A = OCO et $n = 3$ afin de reconnaître l'influence des substituants dans le noyau pipérazine sur les propriétés curarisantes des sels d'ammonium quaternaires.

Les bases tertiaires des composés envisagés, de formule générale (II), se préparent en faisant agir le n-diéthylaminopropanol en excès sur les bischlorocarbonylpipérazine (III) en milieu chloroformique :

$$Cl—CO—O\langle\;\;\;\rangle N—CO—Cl + (C_2H_5)_2N—CH_2CH_2CH_2OH \quad (\text{ring substituents } Y,\ Y')$$

(III)

$$\rightarrow (C_2H_5)_2NCH_2CH_2CH_2OCON\langle\;\;\;\rangle NCOOCH_2CH_2CH_2N(C_2H_5)_2 \quad (\text{ring substituents } Y,\ Y')$$

(II)

Les sels d'ammonium quaternaires (IV) se préparent dans l'acétonitrile ou l'acétone par action d'un excès d'halogénure d'alcoyle sur les bases tertiaires (II) :

$$(C_2H_5)_2\overset{\oplus}{N}(R'')CH_2CH_2CH_2OCON\langle\;\;\;\rangle NCOOCH_2CH_2CH_2\overset{\oplus}{N}(R'')(C_2H_5)_2,\ 2\overset{\ominus}{Br} \quad (\text{ring substituents } Y,\ Y')$$

(IV)

L'activité curarisante de ces dérivés a été déterminée sur le Lapin soit en perfusion veineuse lente qui permet de définir les doses CT (chute de la tête), AR (arrêt respiratoire) et AC (arrêt cardiaque), soit en injection veineuse unique qui permet de définir le temps au bout duquel apparaît la chute de la tête et la durée de celle-ci.

$$2\,\overset{\ominus}{\mathrm{Br}},\ (C_2H_5)_2\overset{\oplus}{\underset{|\atop R''}{N}}CH_2CH_2CH_2OCON\langle \underset{Y'}{\overset{Y}{\square}} \rangle NCOOCH_2CH_2CH_2\overset{\oplus}{\underset{|\atop R''}{N}}(C_2H_5)_2$$

N° conventionnel	Y.	Y'.	R''.	F (°C).	Souris DL_{50} i/v (mg/kg).	Activité curarisante. Lapin (mg/kg). CT.	AR.	AC.	Rapport $\frac{AR}{CT}$.	Chute de la tête. Latence	Durée
1434 HC...	$-H$	$-H$	$-CH_2C_6H_5$	146	0,51	0,054	0,18	0,30	3,4	1^m15^s	3^m30^s
1445 HC...	$-H$	$-H$	$-CH_3$	90	0,54	0,73	3,5	4,7	4,8	25	30
1448 HC...	$-CH_3$	$-H$	$-CH_2C_6H_5$	175-180	0,66	0,072	0,24	0,4	3,3	1	3
1449 HC...	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	176	0,16	0,41	1,76	2,4	4,3	25	30
1441 HC...	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_2C_6H_5$	110-112 (déc.)	1,1	0,17	0,35	0,71	2,1	1 15	3 30
1446 HC...	$-CH_3$	$-CH_3$	$-CH_3$	120 (déc.)	0,3	0,65	2,45	3,6	3,8	15	10

Le tableau indique la nature des composés étudiés, leur point de fusion, leur toxicité et leur activité curarisante. Sur le tableau, figurent également, à titre comparatif, les dérivés de la pipérazine (1434 HC et 1445 HC) déjà décrits dans une précédente Note (2).

Comparant les trois dérivés dans lesquels $R'' = CH_2C_6H_5$, on constate que la toxicité et l'activité diminuent lorsqu'on substitue un, puis deux radicaux méthyle sur le noyau pipérazine (Y et Y'); le rapport AR/CT exprimant la marge de sécurité de ces curarisants diminue lui aussi. Les dérivés agissent rapidement et de façon fugace.

Les trois dérivés dans lesquels $R'' = -CH_3$, sont beaucoup moins actifs; leur action curarisante n'apparaît qu'après un temps de latence parfois très long (25 mn) et se montre prolongée.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) R. HAZARD, J. CHEYMOL, P. CHABRIER, A. SEKERA et F. BOURILLET, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3533.

(2) R. HAZARD, J. CHEYMOL, P. CHABRIER, F. BOURILLET et R. ECHE-FILAIRE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 305.

(*Institut de Pharmacologie, Faculté de Médecine, Paris* et *C. N. R. S.*)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de juillet 1963.

(*Suite et fin*).

Travaux et Mémoires du Bureau International des Poids et Mesures. Tome 22, fasc. 1. *Détermination absolue de l'accélération due à la pesanteur au Pavillon de Breteuil*, par A. Thulin. Paris, Gauthier-Villars, 1961; 1 fasc. 31,5 cm.

Chirurgica stomacului, de Ion Turai si Emil Papahagi. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 24 cm.

Functii sumá, de Octav. Onicescu, I. Cuculescu, G. Simboan, G. Marinescu si R. Theodorescu. Seminar Octav Onicescu. Bucuresti, Editura Academiei republicii populare romîne, 1963; 1 vol. 20,5 cm.

Akademie of Sciences of the Lithuanian S. S. R. *Mechanisms on the vibrating base. Questions of dynamics and stability*, by K. M. Ragulskis. Vilno, 1963; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Les sources théoriques de la matière, par Octavio A. Ribeiro da Cunha. Rio-de-Janeiro, 1963; 1 fasc. 27 cm (multicopié).

Faculté des Sciences de Paris. *Séminaire d'Analyse* dirigé par Pierre Lelong, 5[e] année, 1962-1963. *Séminaire Delange-Pisot*, 3[e] année, 1961-1962 : *Théorie des nombres. Séminaire de Mécanique analytique et de Mécanique céleste* dirigé par Maurice Janet, 5[e] année, 1961-1962. Paris, Secrétariat mathématique, 1963; 3 fasc. 27 cm.

Étude écologique du développement nymphal de deux diptères Muscides Phytophages : Pegomyia betæ *Curtis et* Chortophila brassicæ *Bouché*, par J. Missonnier avec la collaboration technique de Liliane Bonnet, Nathalie Boulle et Raymonde Hogrel, in *Annales des Épiphyties*, Vol. 14, 1963; n° 1 hors série. Paris, Institut National de la Recherche agronomique; 1 vol. 24 cm.

Groupes sanguins et immunisation groupale au Congo, par Jos J. C. Resseler. Préface par P. Moureau. Bruxelles, Éditions Arscia, et Paris, Librairie Maloine, 1963; 1 vol. 24 cm.

Michel Adanson 1727-1806. Paris, Imprimerie Lahure, 1963; 1 plaquette 25 cm (présenté par M. Roger Heim).

Ouvrages reçus pendant les séances d'août 1963.

A list of contributors to Diderot's encyclopedia, by Frank A. Kafker. Reprinted from *French Historical Studies*, vol. III, n° 1, 1963. University of Cincinnati; 1 fasc. 25,5 cm.

Journal of the Physical Society of Japan. Vol. 18, Suppl. I. *Proceedings of the international conference on Crystal Lattice defects. Symposium*, Tokyo, September 3-4, 1962

et *Conference*, Kyoto-1 et 2, September 7-12, 1962. Published by the Physical Society of Japan, 1963; 3 vol. 26 cm.

The primary Mechanisms biological action of ionizing radiations. Publishing by House of the Academy of Sciences of the U. S. S. R. Moscow, 1963; 1 vol. 26,5 cm.

United States I. G. Y. Bibliography 1953-1960 an annotated Bibliography of United States Contributions to the I. G. Y. and I. G. C. (1957-1959). Compiled by FRANK M. MARSON and JANET R. TERNER. Publication 1087, National Academy of Sciences and National Research Council, Washington, 1963; 1 vol. 27,5 cm.

Schœnflies extensions and differentiable isotopies, by MARSTON MORSE, in *Journal de mathématiques pures et appliquées*, t. XLII, fasc. 1, 1963; 1 extrait 27 cm.

Conical singular points of diffeomorphisms, by WILLIAM HUEBSCH and MARSTON MORSE. Reprinted from the *Bulletin of the American Mathematical Society*, vol. 67, nº 5, 1961; 1 extrait 24 cm.

Schœnflies extensions of analytic families of Diffeomorphisms, by WILLIAM HUEBSCH and MARSTON MORSE, in *Math. Annalen*, t. 144, 1961, p. 162-174; 1 extrait 23 m.

Boundary Values of partial derivatives of Poisson integral, by MARSTON MORSE. Separata do vol. 33, nº 2 dos *Anais da Academia brasileira de ciências*. Rio de Janeiro, 1961; 1 fasc. 27 cm.

Schœnflies extensions without interior differential singularities, by WILLIAM HUEBSCH and MARSTON MORSE. Reprinted from *Annals of mathematics*, vol. 76, nº 1, 1962; 1 fasc. 25,5 cm.

Schœnflies problems, by MARSTON MORSE, in *Fundamenta Mathematicae*, 1962; 1 extrait 24 cm.

Topological, differential, and analytic formulations of Schœnflies problems, by MARSTON MORSE, in *Rendiconti di Matematica*, vol. 21, nºs 3-4, 1962; 1 extrait 24,5 cm.

Analytic diffeomorphisms approximating C^m*-Diffeomorphisms*, by WILLIAM HUEBSCH and MARSTON MORSE, in *Rendiconti del circolo mathematico di Palermo*, t. XI, série II, 1962; 1 fasc. 24,5 cm.

Bidrag Till Kungl. Svenska Vetenskaps-Akademiens historia. I. *Anders Johan Stahl* 1767-1844, by ARNE HOLMBERG avec un résumé français. II. *The Heritage from Newton and Linnaeus*. Stockholm, Regia Academia scientiarum Suecica, 1963; 2 vol. 22,5 cm.

The first Experiments on Transfusion in France, by HEBBEL E. HOFF and ROGER GUILLEMIN, in *Journal of the History of Medicine*, April 1963; 1 fasc. 25 cm (présenté par M. Louis de Broglie).

Transformations des sols de la zone aride sous l'influence des irrigations, par G. AUBERT, in *Wasserwirtschaft in Afrika*, s. d.; 1 fasc. 23,5 cm.

La pollution industrielle de l'air dans un pays montagneux, par JEAN LUGEON, Communication faite au 6e Congrès mondial du Pétrole, Francfort-sur-le-Main, juin 1963; 1 fasc. 26,5 cm.

Radiosondages à Aigle en rapport avec la pollution de l'air et *Électrosondages à deux conductibilités pour la détection du niveau de la vase atmosphérique*, par JEAN LUGEON, in *Actes de la Société Helvétique des Sciences naturelles de Zurich*, 1960 et 1961; 2 extraits 23 cm.

Institut international du Froid. XIe Congrès international du Froid. Additif au numéro spécial du *Bulletin*, t. XLIII, nº 3, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Université de Paris. Palais de la Découverte. Série A 284 : *Les antibiotiques sont-ils inoffensifs ?* par Bernard Sureau; Série A 285 : *Recherche spatiale et météorologie*, par Étienne Vassy; Série A 286 : *La vie existe-t-elle sur les autres planètes ?*, par Evry Schatzman; Série A 287 : *Les différentes sources d'énergie pour l'espace*, par Michel Rodot; Série A 288 : *Observations astronomiques dans l'espace*, par Jean Kovalevsky; Série A 289 : *Les télécommunications par satellites et la station de télécommunications spatiales de Pleumeur-Bodou*, par Alain Profit; Série A 290 : *L'eau dans le monde*, par René Colas; Série A 291 : *Les langages symboliques*, par André Lentin. Paris, 1962 et 1963; 8 fasc. 18 cm.

Academia Republicii Populare Romîne. *Lacurile din R. P. R. geneză și regim hidrologic*, par P. Gˇstescu. Bucarest, 1963; 1 vol. 24 cm.

Id. *Teoria calitativă a ecuațiilor diferențiale stabilitatea după liapunov. Oscilații. Sisteme cu argument întîrziat*, par A. Halany. Bucarest, 1963; 1 vol. 24 cm.

Id. *Reacții chimice induse de radiațiile ionizante*, par Silvia Ionescu. Bucarest, 1963; 1 vol. 24 cm.

Id. *Metalizarea prin pulverizare*, par Vasile Marcu. Bucarest, 1963; 1 vol. 24 cm.

Id. *Resuscitarea respiratorie și cardiacă*, par V. Marinescu, Gh. Litarczek, D. Setlacec si B. Fotiade. Bucarest, 1963; 1 vol. 24 cm.

Id. *Geometrie diferențială proiectivă. Teoria corespondenței*, par Tiberiu Mihăilescu. Bucarest, 1963; 1 vol. 24 cm.

Année Géophysique Internationale. Participation française. *Séismologie. Recherches séismologiques dans les Alpes occidentales au moyen de grandes explosions en* 1956, 1958 *et* 1960. Mémoire collectif du groupe d'études des explosions Alpines. Série XII, fasc. 2. Préface de M. Pierre Tardi. Paris, Centre National de la Recherche Scientifique, 1963; 1 vol. 27 cm (présenté par M. Pierre Tardi).

Prof. Dr. Gaston Ramon, par Gottlieb Flückiger, in *Schweizer Archiv für Tierheilkunde*, Band 105, Heft 7, p. 415-416, 1963; 1 extrait 24 cm.

British Antarctic Survey. *Bulletin* n° 1. London, British Antarctic Survey, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 16 SEPTEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT CAQUOT.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée par le COMMITTEE ON SPACE RESEARCH (COSPAR) du « SEVENTH PLENARY MEETING » qui se tiendra du 8 au 20 mai 1964 à Florence (Italie), et du « FIFTH INTERNATIONAL SPACE SCIENCE SYMPOSIUM » qui aura lieu du 12 au 16 mai 1964 dans la même ville.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Bicentenaire de la Fondation de l'École Nationale vétérinaire de Lyon*, 1762-1962 (25-26-27 mai 1962).

2° Sociedade de matemàtica de São Paulo. *Anneaux factoriels* par PIERRE SAMUEL.

La séance est levée à 15 h 30 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Sur la théorie des foyers cinétiques dans la thermodynamique de la particule isolée.* Note de M. **Louis de Broglie.**

Rappelant la manière dont il a rattaché le principe de moindre action de Hamilton au maximum de l'entropie dans sa Thermodynamique de la particule isolée, l'auteur montre comment se présente dans ce cadre d'idées la question des foyers cinétiques.

Nous allons d'abord rappeler la relation que nous avons établie dans une Note antérieure [1] entre le principe de moindre action de Hamilton et le second principe de la Thermodynamique.

Nous commencerons par le rappel d'une définition. Si A est une quantité qui dépend de la masse propre variable M_0 d'une particule et d'autres variables, nous désignons par $\delta_{M_0} A$ la variation éprouvée par A quand M_0 varie, les autres variables restant fixes, et par $[\delta A]_{M_0}$ la variation éprouvée par A quand les autres variables varient, M_0 restant fixe.

Considérons le mouvement « naturel » d'une particule qui l'amène d'un point A au temps t_0 en un point B au temps t_1 et envisageons la variation hamiltonienne usuelle qui maintient fixes les points A et B ainsi que les époques t_0 et t_1. Avec notre thermodynamique de la particule isolée, nous avons obtenu la formule suivante :

$$(1) \qquad -\int_{t_0}^{t_1} \delta_{M_0} \mathcal{L} = \int_{t_0}^{t_1} [\delta^2 \mathcal{L}]_{M_0}\, dt,$$

d'où, en prenant des valeurs moyennes dans l'intervalle de temps $t_1 - t_0$ et en adoptant notre définition de l'entropie S du thermostat caché, nous trouvons

$$(2) \qquad \delta \bar{S} = -\overline{[\delta^2 \mathcal{L}]}_{M_0} < 0,$$

puisque l'action hamiltonienne est minimale pour le mouvement naturel. Nous avons ainsi rattaché le fait que l'intégrale d'action hamiltonienne $\int_{t_0}^{t_1} \mathcal{L}\, dt$ est minimale pour le mouvement naturel à un maximum de l'entropie moyenne pour ce mouvement.

En termes imagés, on peut traduire ce résultat en disant que le mouvement naturel s'effectue suivant la ligne de talweg d'une vallée de néguen-

tropie. On voit alors que toute trajectoire variée doit grimper au-dessus du fond de la vallée, ce qui donne une intéressante image intuitive de l'augmentation de la néguentropie moyenne, donc de la diminution de l'entropie moyenne, quand on passe du mouvement naturel à l'un quelconque des mouvements variés.

Mais on sait que l'action n'est pas toujours minimale pour toute position donnée des points A et B sur la trajectoire naturelle. L'examen de cette question conduit à introduire la notion de « foyer cinétique ». Le problème est généralement étudié dans le cas du principe de Maupertuis, mais il se transpose facilement dans le cas de l'action hamiltonienne.

Supposons qu'il existe deux mouvements naturels 1 et 2 très voisins qui amènent la particule d'un point A à l'instant t_0 en un point C à l'instant t_2. Désignons par δ_{12} et δ_{21} les variations correspondant au passage du mouvement 1 au mouvement 2 et inversement : on a évidemment $\delta_{21} = -\delta_{12}$. Appliquons le principe de Hamilton aux mouvements 1 et 2 en considérant chacun d'eux comme étant un mouvement varié par rapport à l'autre. Nous devons avoir

$$(3) \qquad \int_{t_0}^{t_2} [\delta_{12}^2 \mathcal{L}]_{M_0}\, dt \geqq 0, \qquad \int_{t_0}^{t_2} [\delta_{21}^2 \mathcal{L}]_{M_0}\, dt \geqq 0,$$

ce qui n'est possible que si

$$(4) \qquad \int_{t_0}^{t_2} [\delta^2 \mathcal{L}]_{M_0}\, dt = 0$$

La trajectoire 2 est donc caractérisée par le fait que la variation seconde de l'action hamiltonienne quand on passe de 1 à 2 (ou inversement) est nulle. Mais alors la relation (1) nous donne

$$(5) \qquad \delta_{12}\,\overline{S} = \delta_{21}\,\overline{S} = 0.$$

L'entropie moyenne reste donc la même quand on passe du mouvement 1 au mouvement 2 ou inversement.

Ceci posé, il est bien connu que, si l'on effectue la variation hamiltonienne entre un point A et un point B situé entre A et C ($t_2 > t_1 > t_0$), l'action est minimale pour l'intervalle de temps $t_1 - t_0$. Mais si, au contraire, le point B est situé sur la trajectoire 1 au-delà du point C ($t_1 > t_2 > t_0$), il n'y a plus de minimum de l'action pour l'intervalle de temps.

Interprétons ceci avec notre point de vue thermodynamique. Les deux trajectoires 1 et 2 suivent les lignes de talweg de deux vallées de néguentropie très voisines, de même profondeur moyenne (puisque $\delta_{12}\overline{S} = 0$), qui sont séparées l'une de l'autre par une colline de néguentropie, mais qui viennent se rejoindre en C. Si B se trouve sur la trajectoire 1 entre A et C, toute trajectoire variée devra grimper sur le flanc des collines de

néguentropie qui bordent la trajectoire 1 : on aura donc $\delta\overline{S} < 0$ ou $\overline{[\delta^2 \mathcal{L}]}_{M_0} > 0$, c'est-à-dire qu'il y aura pour A 1 B un minimum de l'action hamiltonienne. Si, au contraire, le point B est sur la trajectoire 1 au-delà du point C, on pourra prendre A 2 C 1 B comme trajectoire variée et comme cette trajectoire variée reste au fond d'une vallée de néguentropie de même niveau moyen que la vallée A 1 C 1 B, on a pour cette variation $\delta\overline{S} = 0$ ou $\overline{[\delta^2 \mathcal{L}]}_{M_0} = 0$ et l'action hamiltonienne n'est pas minimale pour toute variation possible.

Ainsi il apparaît que l'aspect thermodynamique que nous avons introduit dans l'étude du principe de moindre action de Hamilton est susceptible de fournir une interprétation intuitive simple du rôle joué par les foyers cinétiques.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1052.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ANALYSE COMBINATOIRE. — *Quelques théorèmes combinatoires faisant intervenir un ordre total.* Note de M. CLAUDE FRASNAY, transmise par M. Arnaud Denjoy.

On présente quelques théorèmes combinatoires concernant un ensemble totalement ordonné E et l'ensemble $\mathfrak{P}_m(E)$ des m-parties de E, plus particulièrement pour $m = 2$: caractérisation des 2-partages transitifs de $\mathfrak{P}_2(E)$, forme atténuée du théorème de Ramsey pour les k-partages de $\mathfrak{P}_2(E)$, condition d'invariance d'une relation m-aire dans E, majoration de la plus petite valeur de Card (E) à partir de laquelle toute relation m-aire dans E admet une n-restriction invariante.

Soient m, k deux entiers $\geqq 1$. Pour tout ensemble E, nous notons $\mathfrak{P}_m(E)$ l'ensemble des *m-parties* de E (parties possédant m éléments). Lorsque k ensembles $A_1, A_2, \ldots, A_k$ (de réunion A) sont deux à deux disjoints, nous disons que la suite $\alpha = (A_1, A_2, \ldots, A_k)$ est un *k-partage* de A.

Dans tout ce qui suit, E désigne un ensemble totalement ordonné.

1. Un k-partage $(A_1, A_2, \ldots, A_k)$ de $\mathfrak{P}_2(E)$ est dit *transitif* lorsque pour chaque indice i $(1 \leqq i \leqq k)$:

$$x < y < z \text{ dans E}, \quad \{x, y\} \in A_i \text{ et } \{y, z\} \in A_i \Rightarrow \{x, z\} \in A_i.$$

Par exemple, si f est une permutation de E, appelons A_1 l'ensemble des paires $\{x, y\}$ de E telles que $x < y$ et $f(x) < f(y)$: le 2-partage correspondant $\alpha = (A_1, A_2)$ de $\mathfrak{P}_2(E)$ est transitif. On peut dire, dans ce cas, que α est *subordonné* à f. Si E est infini, ce procédé ne donne pas tous les 2-partages transitifs de $\mathfrak{P}_2(E)$. Par contre :

PROPOSITION. — *Si l'ensemble totalement ordonné* E *est fini, chacun des 2-partages transitifs de* $\mathfrak{P}_2(E)$ *est subordonné à une permutation et une seule de* E.

2. Pour toute n-partie $F = \{x_1, x_2, \ldots, x_n\}$ de E telle que $x_1 < x_2 < \ldots < x_n$, notons $\mathfrak{U}_2(F)$ l'ensemble des $(n-1)$ paires $\{x_h, x_{h+1}\}$ $(1 \leqq h \leqq n-1)$.

2.1. Lorsque E est fini, associons à tout k-partage $\alpha = (A_1, A_2, \ldots, A_k)$ de $\mathfrak{P}_2(E)$ les deux suites d'entiers $(p_1, p_2, \ldots, p_k)$ et $(q_1, q_2, \ldots, q_k)$ définies comme il suit :

$$p_i(\alpha) = \text{maximum des entiers Card (F)} \quad \text{pour } F \subset E \text{ et } \mathfrak{P}_2(F) \subset A_i;$$
$$q_i(\alpha) = \text{maximum des entiers Card (F)} \quad \text{pour } F \subset E \text{ et } \mathfrak{U}_2(F) \subset A_i.$$

Pour tout indice i $(1 \leqq i \leqq k)$, il est immédiat que

$$\text{E non vide} \Rightarrow 1 \leqq p_i(\alpha) \leqq q_i(\alpha);$$
$$\alpha \text{ transitif} \Rightarrow p_i(\alpha) = q_i(\alpha).$$

Nous avons obtenu le résultat suivant :

PROPOSITION. — *Pour tout ensemble totalement ordonné* E, *fini non vide, et tout k-partage* α *de* $\mathfrak{P}_2$ (E),

$$\text{Card}(E) \leqq \left(\prod_{1 \leqq i \leqq k} q_i(\alpha) \right) \left(\text{Min}_{1 \leqq i \leqq k} \frac{p_i(\alpha)}{q_i(\alpha)} \right).$$

En outre, pour toute suite $(m_1, m_2, \ldots, m_k)$ *d'entiers telle que* $\text{Card}(E) = \prod_{1 \leqq i \leqq k} m_i$, *il existe un k-partage transitif* β *de* $\mathfrak{P}_2$ (E) *tel que* $p_i(\beta) = m_i$ $(1 \leqq i \leqq k)$.

a. L'inégalité s'obtient par récurrence sur k et sur Card (E), en considérant la partie E′ de E formée des $x = \text{Max}\, F$ pour $F \subset E$, $\mathfrak{U}_2(F) \subset A_1$ et $\text{Card}(F) = q_1(\alpha)$.

b. Pour construire le k-partage β, on se ramène au cas où E est le produit *lexicographique* $(E = E_1 \times E_2 \times \ldots \times E_k)$ de k ensembles totalement ordonnés E_i tels que $\text{Card}(E_i) = m_i$. Pour toute paire $z = \{x, y\}$ de E, formée des multiplets

$$x = (x_1, x_2, \ldots, x_k) \quad \text{et} \quad y = (y_1, y_2, \ldots, y_k),$$

notons $h = \theta(z)$ le plus petit des indices i $(1 \leqq i \leqq k)$ tels que $x_i \neq y_i$ (pour une telle paire, on sait que l'ordre total strict $x < y$ dans E correspond précisément à $x_h < y_h$ dans E_h). En appelant B_h l'ensemble des paires $z \in \mathfrak{P}_2$ (E) telles que $\theta(z) = h$, il est facile de vérifier que le k-partage $\beta = (B_1, B_2, \ldots, B_k)$ de $\mathfrak{P}_2$ (E) est transitif, et que $q_i(\beta) \leqq m_i$: ce qui implique $p_i(\beta) = q_i(\beta) = m_i$.

2.2. Pour $n_1, n_2, \ldots, n_k$ entiers variables $\geqq 2$, introduisons la fonction

$$\sigma_k(n_1, n_2, \ldots, n_k) = 1 + \prod_{1 \leqq i \leqq k} (n_i - 1).$$

De la proposition 2.1, il résulte :

PROPOSITION. — *Soit* E *un ensemble fini totalement ordonné, et soient* $n_1, n_2, \ldots, n_k$ *des entiers* $\geqq 2$:

1° *Si* $\text{Card}(E) < \sigma_k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$, *il existe un k-partage transitif* α *de* $\mathfrak{P}_2$ (E) *tel que* $p_i(\alpha) < n_i$ *pour tout indice* i $(1 \leqq i \leqq k)$;

2° *Si* $\text{Card}(E) \geqq \sigma_k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$, *tout k-partage* α *de* $\mathfrak{P}_2$ (E) *vérifie l'une des deux conditions suivantes :*

— *Ou bien existence d'un indice* i $(1 \leqq i \leqq k)$ *tel que* $p_i(\alpha) \geqq n_i$;

— *Ou bien existence de deux indices* i, j $(1 \leqq i < j \leqq k)$ *tels que* $q_i(\alpha) \geqq n_i$ *et* $q_j(\alpha) \geqq n_j$.

COROLLAIRE. — *Pour tout ensemble totalement ordonné* E *vérifiant*

$$\text{Card}(E) \geqq \sigma_k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$$

et tout k-partage transitif $(A_1, A_2, \ldots, A_k)$ *de* $\mathfrak{P}_2$ (E), *il existe un indice* i $(1 \leqq i \leqq k)$ *et une partie* F *de* E *vérifiant* $\text{Card}(F) = n_i$ et $\mathfrak{P}_2(F) \subset A_i$

(de plus, $\sigma_k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ est la plus petite valeur de Card (E) *assurant cette propriété).*

Remarques. — *a.* La proposition 2.2 et son corollaire sont des atténuations du théorème de Ramsey ([1]) pour les k-partages de $\mathfrak{P}_2(E)$. La fonction minimale $\sigma_k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ intervenant dans la forme atténuée est connue par l'expression donnée précédemment; par contre, aucune expression algébrique n'a encore pu être proposée pour la fonction analogue $\psi_2^k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ du théorème de Ramsey ([2]).

b. Compte tenu de la proposition 1, le cas particulier $k = 2$ du corollaire de 2.2 équivaut à un théorème donné en ([3]).

c. Dans le cas particulier $k = 2$, la proposition 2.2 peut aussi se déduire d'un théorème de Dilworth ([4]) et de la généralisation qu'en ont donné Gallai et Milgram ([5]) en Théorie des graphes.

3. Si F est une partie de l'ensemble totalement ordonné E, et si f est une application strictement croissante de F dans E, on peut dire que f est un *morphisme* dans E, et noter $F = \text{def}(f)$. Plus particulièrement, si Card (F) $= n$, on peut dire que f est un *n-morphisme* dans E.

3.1. Soit $R(x_1, x_2, \ldots, x_m)$ une relation m-aire dans E. Cette relation est dite *n-invariante* (resp. *invariante*) si, pour tout n-morphisme (resp. morphisme) f dans E :

$$R(x_1, x_2, \ldots, x_m) = R(f(x_1), f(x_2), \ldots, f(x_m))$$

quels que soient $x_1, x_2, \ldots, x_m$ dans def (f).

Lorsque Card (E) $\geqq m$, le nombre des relations m-aires invariantes dans E est de la forme $2^{\nu(m)}$, fonction dont l'expression est donnée en ([6]).

Proposition. — *Soit* R *une relation m-aire dans un ensemble totalement ordonné* E *tel que* Card (E) $> m$. *Pour que* R *soit invariante, il faut et il suffit qu'elle soit m-invariante.*

Cette proposition, qui améliore un énoncé de ([7]), résulte du lemme combinatoire suivant :

Lemme. — *Pour tout couple (m, n) d'entiers tels que $1 \leqq n \leqq m <$* Card (E) *et tout couple* (X, X′) *de n-parties de* E, *il existe une suite* $(X_0, X_1, \ldots, X_p)$ *de n-parties de* E *et une suite* $(f_1, f_2, \ldots, f_p)$ *de m-morphismes dans* E, *telles que :*

$$\begin{cases} X_0 = X, \quad X_p = X'; \\ 1 \leqq i \leqq p \ \Rightarrow\ X_{i-1} \subset \text{def}(f_i) \quad \text{et} \quad f_i(X_{i-1}) = X_i. \end{cases}$$

3.2. Soit R une relation m-aire dans E, pour Card (E) $\geqq m$. Entre deux m-parties A, B de E, considérons la relation d'équivalence définie comme suit : « L'application strictement croissante de A sur B est un isomorphisme entre les m-restrictions de R à A et B. Le nombre des classes d'équivalence est $\leqq 2^{(m^m)}$ et, parmi ces classes, celles de type *invariant* sont en nombre $\leqq 2^{\nu(m)}$. Compte tenu de la proposition 3.1, l'application du

théorème de Ramsey sous la forme donnée en ([2]) conduit à noter $\theta_m(n)$ la valeur de $\psi_m^k(n_1, n_2, \ldots, n_k)$ (fonction « de Ramsey ») pour $k = 2^{(m^m)}$, avec

$$n_i = n \quad \text{lorsque } 1 \leq i \leq 2^{\gamma(m)} \qquad \text{et} \qquad n_i = m + 1 \quad \text{lorsque } 2^{\gamma(m)} < i \leq 2^{(m^m)}.$$

On obtient :

Proposition. — *Pour* $m \geq 1$, $n \geq 1$, *il existe un entier minimal* $\rho_m(n)$ *tel que : « Pour tout ensemble totalement ordonné* E *vérifiant* Card (E) $\geq \rho_m(n)$ *et toute relation m-aire* R *dans* E, *il existe une n-partie* F *de* E *sur laquelle la restriction de* R *est invariante ». En outre,*

$$m < n \Rightarrow \rho_m(n) \leq \theta_m(n).$$

Directement, on obtient : $\rho_1(n) = 2n - 1$, $\rho_2(2) = 3$. La majoration par $\theta_m(n)$ donne

$$\rho_2(3) \leq \theta_2(3) \leq 1 + (16!)\, e$$

(assurément trop large).

([1]) F. P. Ramsey, *Proc. London Math. Soc.*, 30, 1930, p. 264-286.
([2]) C. Frasnay, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2507.
([3]) P. Erdös et G. Szekérès, *Comp. Math.*, 2, 1935, p. 463-470.
([4]) R. P. Dilworth, *Annals of Math.*, 51, 1950, p. 161-166.
([5]) T. Gallai et A. N. Milgram, *Acta Sc. Math.*, 21, 1960, p. 181-186.
([6]) C. Frasnay, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2878.
([7]) R. Fraïssé, *Alger-Math.*, 1, 1954, p. 35-182.

ALGÈBRE DE BOOLE. — *Forme arborescente abrégée pour une fonction booléenne.* Note de MM. **Jean Kuntzmann** et **J. Lamoitier**, présentée par M. Jean Leray.

On donne pour une fonction booléenne une forme systématique de maniement facile et moins coûteuse que la forme arborescente proprement dite.

Dans une Communication récente [1] nous avons défini la forme arborescente d'une fonction booléenne de n variables. L'intérêt de cette forme réside dans son maniement facile et dans son coût plus réduit que celui de la forme canonique. Nous allons définir une forme moins coûteuse mais un peu moins facile à manier.

Nous supposons que chacun des monomes de la forme canonique a ses lettres ordonnées dans un ordre qui vérifie les conditions suivantes (ordre arborescent) :

— tous les monomes commencent par la même lettre a ou a';

— tous les monomes qui commencent par les mêmes p premières lettres compte tenu de l'accentuation ont comme $p+1^{\text{ième}}$ lettre une même lettre g (directe ou accentuée).

Nous appliquerons à la forme canonique d'une fonction le procédé de réduction suivant : nous supposerons que l'ensemble des termes commençant par $ab'c$ (pour fixer les idées) possède les propriétés suivantes (la première lettre qui suit $ab'c$ dans l'ordre arborescent est, soit d, soit d') :

— les ordres arborescents sont les mêmes dans les monomes qui commencent par $ab'cd$ et ceux qui commencent par $ab'cd'$;

— la somme des termes qui commencent par $ab'c$ est une fonction indépendante de d.

La réduction consiste à supprimer la lettre d dans les termes commençant par $ab'c$.

La forme arborescente abrégée est une forme dans laquelle aucune réduction de ce type n'est plus possible. On démontre facilement que cette forme est unique pour un ordre arborescent donné (car les diverses réductions sont indépendantes les unes des autres).

Exemple :

$$\begin{aligned}&a'b'c'de' + a'b'c'de + a'bc'de' + a'bc'de + ab'cde' + ab'cde\\&\quad + ab'c'de' + ab'c'de + abcde + abcd'e + abc'de + abc'd'e = a'c'd + ab'd + abe\end{aligned}$$

(on a pris comme ordre arborescent l'ordre alphabétique).

On peut encore remarquer qu'au lieu de supprimer les lettres inutiles on peut modifier l'ordre de manière à les rejetter à la fin. On peut donc interpréter toute forme arborescente abrégée comme une forme arborescente relative à un autre ordre.

Propriétés de la forme arborescente abrégée. — On démontre facilement que si une fonction ne dépend pas d'une variable cette variable n'apparaît pas dans sa forme arborescente abrégée (cette propriété n'était pas vraie pour la forme arborescente).

Le complément se forme comme dans le cas de la forme arborescente (la propriété est évidente puisqu'on peut interpréter la forme arborescente abrégée comme une forme arborescente).

Le produit de deux formes arborescentes abrégées (relatives au même ordre) est une forme qui peut être rendue arborescente abrégée par des réductions éventuelles.

Par contre, pour faire une somme, il faut réintroduire les lettres supprimées (sauf s'il s'agit de réductions communes aux deux facteurs).

Remarque. — On peut encore définir une forme arborescente abrégée pour une fonction booléenne incomplète, mais il n'y a plus unicité comme le montre l'exemple :

$$abc + \Phi(abc' + ab'c + ab'c' + a'bc)$$

qui donne suivant l'ordre où l'on entreprend les réductions, soit a, soit bc.

(1) Congrès de l'A.F.C.A.L.T.I., Toulouse, mai 1963.

ASTRONOMIE STELLAIRE. — *Sur un mode d'exploitation des vitesses radiales des deux composantes d'un système binaire.* Note de M. **Jean Rösch**, présentée par M. André Lallemand.

La relation linéaire qui existe entre les vitesses radiales par rapport au Soleil des deux composantes d'un système binaire a été exploitée depuis longtemps pour calculer la vitesse du centre de gravité γ et le rapport des masses $k = \mathfrak{M}_2/\mathfrak{M}_1$ par la méthode des moindres carrés sans avoir à faire intervenir les autres paramètres de l'orbite ([1]). Il ne semble pas, par contre, qu'on ait utilisé la représentation graphique de cette relation, qui est pourtant très simple et susceptible d'applications.

Avec les notations ci-dessus et en appelant V_1, V_2, les vitesses radiales observées des deux composantes (corrigées du mouvement orbital de la Terre), et V leur différence (donc la vitesse radiale de l'une par rapport à l'autre) on aura $V_1 = \gamma - Vk/(1 + k)$ et $V_2 = \gamma + V/(1 + k)$. D'où, en éliminant V, $V_1 = (1 + k)\gamma - kV_2$.

Portons V_1 en abscisses et V_2 en ordonnées. Nous obtenons une droite de pente $-1/k$, qui passe par le point de coordonnées (γ, γ). Donc :

Si l'on fait passer une droite Δ (fig. 1) au mieux par les points dont les coordonnées sont les vitesses radiales observées des composantes 1 *et* 2, *sa pente est égale au rapport des masses de* 1 *et* 2, *et l'abscisse et l'ordonnée de son intersection avec la première bissectrice sont égales à la vitesse radiale du centre de gravité du système.*

Un tel diagramme rend immédiatement utilisables des propriétés qui sont moins en évidence dans les expressions analytiques. Ainsi, *sans connaissance préalable des phases auxquelles ont été faites les observations*, il fournit les valeurs de γ et k à partir de quelques points bien répartis, notamment ceux qui avoisinent les extrémums des vitesses M' et M'' ou, pour les doubles visuelles, des points couvrant environ un quart de la période. Il fournit aussi la valeur de $e \cos \omega$, car on a (*fig.* 1) $GM'/GM'' = (1 + e \cos \omega)/(1 - e \cos \omega)$, d'où une limite inférieure de l'excentricité e. La distance horizontale PP' (ou verticale PP'') d'un point du diagramme à la première bissectrice donne la vitesse radiale relative, qui pour une binaire visuelle d'éphéméride connue, fournit la parallaxe.

Mais surtout, *il constitue un critère de la nature purement dynamique ou non des variations de vitesses observées.* En effet, s'il s'agit d'un système de deux corps de dimensions négligeables par rapport à leur distance mutuelle, la relation entre V_1 et V_2 est rigoureusement linéaire. Tout écart à la linéarité indique donc, soit la présence d'un troisième corps, soit l'existence de phénomènes liés aux dimensions non négligeables des composantes, notamment éclipse partielle d'une composante en rotation, ou transfert de matière.

Pour un grand nombre des doubles spectroscopiques ou variables à éclipses figurant dans la littérature récente, la linéarité est manifeste et le diagramme fournit des valeurs de γ et k identiques, aux erreurs près, à celles déduites par les auteurs des courbes de vitesses radiales habituelles, dont l'interprétation est moins facile.

Pour certaines étoiles, par contre, on obtient une courbe systématiquement différente d'une droite et dont l'interprétation doit fournir des renseignements sur les propriétés du système.

La figure 1 montre le cas d'un couple orbital pur (²); encore pourrait-on se demander si les petits défauts de linéarité constatés ne sont pas réels.

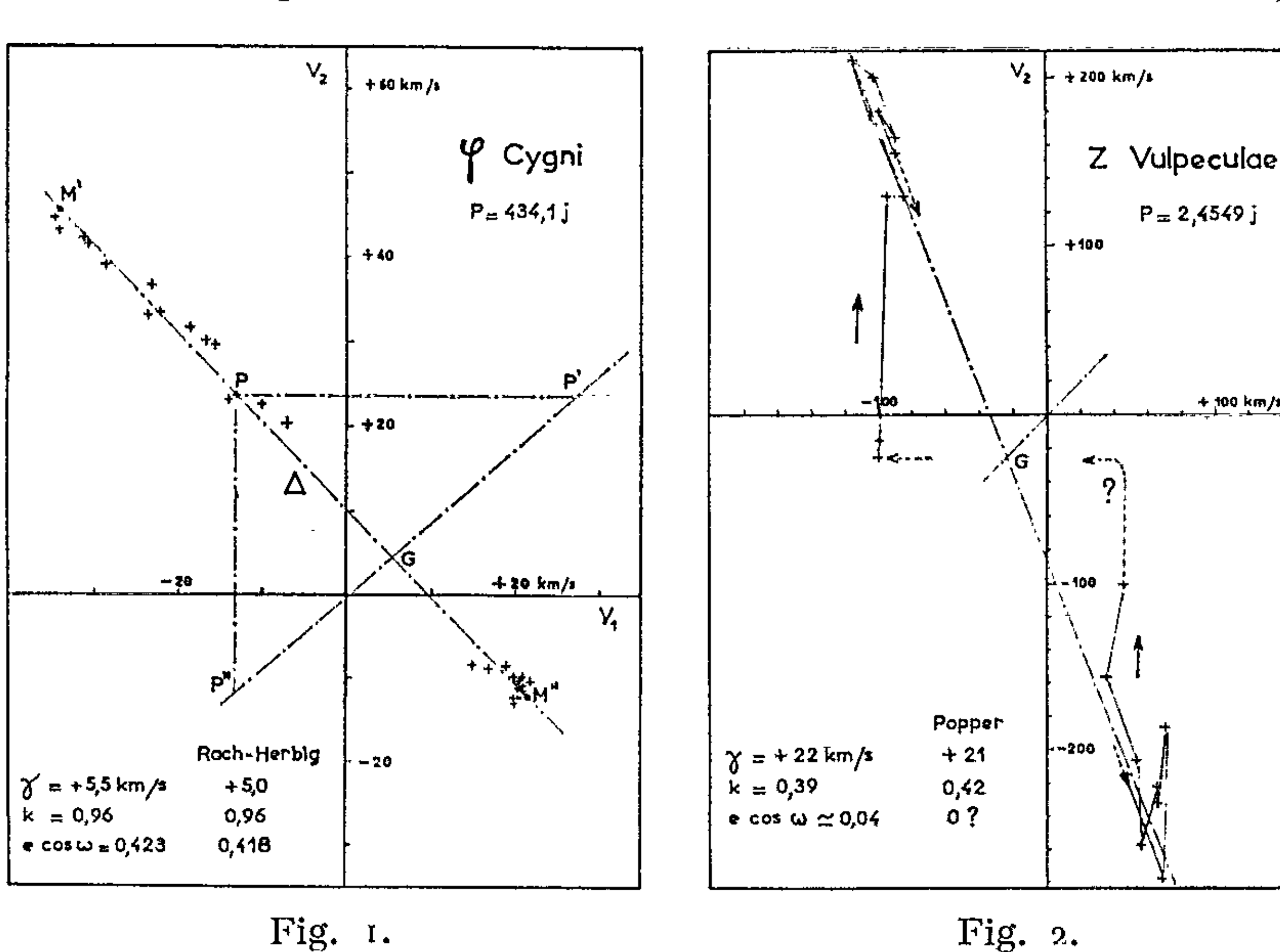


Fig. 1. Fig. 2.

La figure 2, sur laquelle la ligne brisée joint les points dans l'ordre des phases croissantes fait apparaître des écarts sous forme d'un excès ou d'un défaut de vitesse de l'une des composantes au moment où la vitesse radiale relative devrait être nulle : c'est l'effet d'une éclipse partielle d'une composante animée de rotation. Dans l'exemple choisi, cet effet ne peut pas échapper lors du tracé des courbes de vitesses radiales en fonction du temps (³); mais pour certaines étoiles dont on a seulement les vitesses lorsqu'elles sont voisines des extrémums, les points, aux deux extrémités du diagramme, ont tendance à s'aligner sur deux droites parallèles distinctes, ce qui doit déjà faire soupçonner cet effet (*V Puppis*, *SX Aurigæ*, *VZ Hydræ*).

La figure 3 suggère une différence de phase entre les oscillations des deux vitesses, ce qui signifierait que les vecteurs vitesses font entre eux un angle différent de π. Ceci s'explique si les raies attribuées à une composante résultent de la combinaison de celles dues à l'atmosphère de cette composante et de celles provenant d'un courant de matière faisant avec la ligne des centres un angle qui peut être de l'ordre de 45°. Effectivement,

l'étoile *RU Pegasi*, variable du type *U Geminorum*, a l'une de ses composantes débordant de la surface équipotentielle à point singulier, et de la matière doit circuler entre les deux étoiles dans la direction des tangentes à la surface en ce point ([4]).

On trouve aussi des répartitions plus complexes, présentant un ou plusieurs points doubles qui peuvent résulter d'une combinaison des deux effets précédents (*V Puppis*), ou peut-être de l'existence de plusieurs courants diversement orientés (*WX Cephei*). Les binaires dont l'une des composantes est une étoile de Wolf-Rayet ont tendance à fournir des courbes en « huit » (*fig.* 4) ([5]).

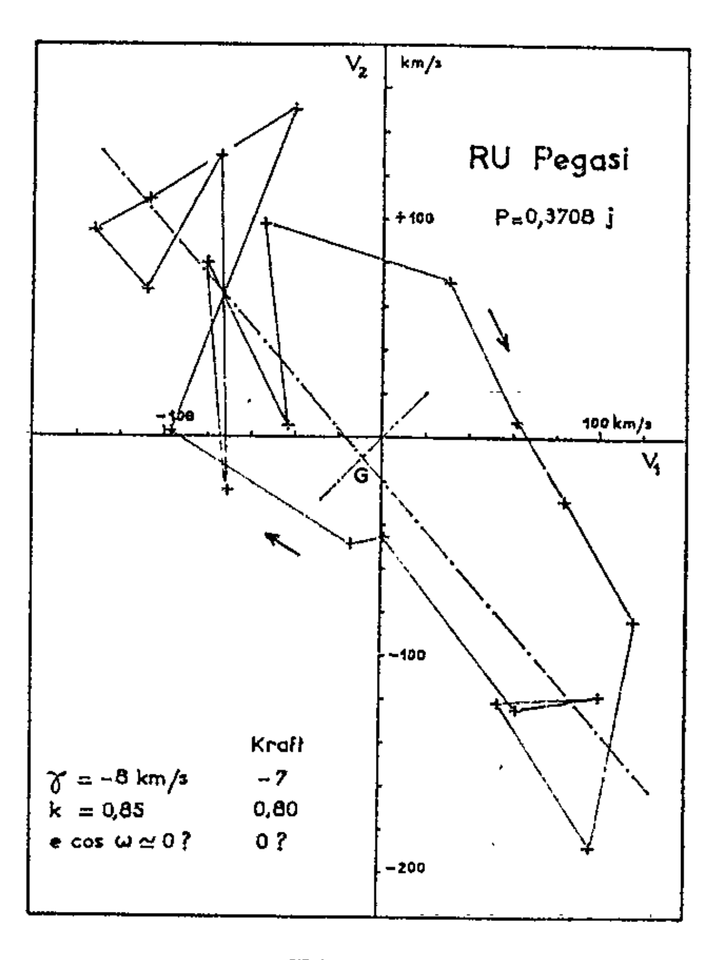


Fig. 3.

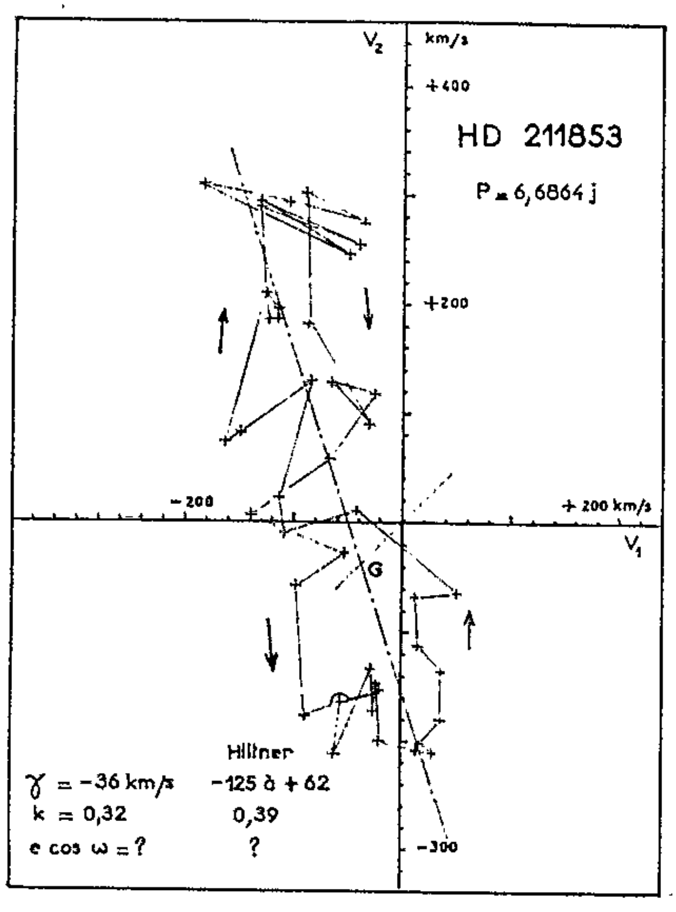


Fig. 4.

En conclusion, l'intérêt de ce diagramme, qui est de donner immédiatement et sans considération de phase les valeurs de γ, k et $e \cos\omega$, et de mettre en évidence les écarts éventuels par rapport à une *droite* et non par rapport à une courbe inconnue *a priori*, paraît justifier une étude approfondie des formes que lui donnent les différents phénomènes dont les systèmes binaires peuvent être le siège. La confrontation serrée du calcul et de l'observation exigera une analyse précise du profil des raies, surtout dans certaines phases où elles sont mal séparées, et pour lesquelles le diagramme risque précisément de montrer combien les observations seraient décisives. Les possibilités offertes par la caméra électronique pour la photométrie photographique seraient très avantageuses dans ce domaine.

([1]) R. H. BAKER, *Publ. Allegheny Observatory*, 1, n° 22, 1910, p. 163.
([2]) R. A. RACH et G. H. HERBIG, *Astrophys. J.*, 133, 1961, p. 143.
([3]) D. M. POPPER, *Astrophys. J.*, 126, 1957, p. 53.
([4]) R. P. KRAFT, *Astrophys. J.*, 135, 1962, p. 408.
([5]) W. A. HILTNER, *Astrophys. J.*, 101, 1945, p. 356.

(*Observatoire du Pic du Midi.*)

RÉSONANCE FERROMAGNÉTIQUE. — *Étude de la relaxation ferromagnétique par modulation en amplitude du champ hyperfréquence.* Note (*) de M. **Henri Place**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. *Introduction.* — J. Hervé et J. Pescia ([1]) ont développé une méthode de mesure du temps de relaxation spin-réseau T_1 de corps paramagnétiques, utilisant une modulation d'amplitude du champ magnétique hyperfréquence et une détection de la variation d'aimantation M_z parallèle au champ directeur.

Nous avons repris leur méthode en l'adaptant au cas des ferromagnétiques pour lesquels une difficulté supplémentaire d'interprétation des processus de relaxation vient de l'existence de phénomènes non linéaires. Néanmoins la méthode exposée permet de mesurer le T_1 véritable, quantité difficile à atteindre par d'autres procédés.

Nous traitons ici un cas particulier : celui d'un disque aimanté perpendiculairement à son plan. Dans ce cas, en effet, les phénomènes non linéaires sont spécialement simples à interpréter ([2]), car ils sont dus au simple fait que la fréquence de résonance dépend de la valeur de l'aimantation par l'intermédiaire du champ démagnétisant.

Si le champ directeur (résultante du champ appliqué et du champ démagnétisant) est parfaitement homogène (cas d'un échantillon ellipsoïdal placé dans un champ homogène), on peut appliquer les équations de Bloch-Bloembergen, avec un T_2 correspondant à la largeur de raie observée.

Mais en pratique, l'échantillon n'étant pas un ellipsoïde parfait, le champ démagnétisant n'est donc pas homogène, ce qui se traduit par une distribution de champs de résonance et un élargissement inhomogène de la raie.

Nous déduirons d'abord des équations de Bloch-Bloembergen l'expression générale du signal, puis nous particulariserons le problème, traitant successivement le cas d'une raie à élargissement homogène et à élargissement inhomogène.

2. *Expression générale du signal.* — L'équation de Bloch-Bloembergen s'écrit ici sous la forme suivante :

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \wedge (\vec{H}_0 + \vec{H}_d + \vec{H}_1) - \frac{M_z - M_0}{T_1} - \frac{M_\perp}{T_2},$$

où $\vec{H}_0$ est le champ appliqué dirigé suivant l'axe des z, perpendiculairement au plan du disque, $\vec{H}_d = -4\pi M_z$ est le champ démagnétisant, $\vec{H}_1 = H_1 (1 + m \cos \Omega t)$ est le champ hyperfréquence, modulé en amplitude à la fréquence $\Omega/2\pi$, avec le taux de modulation m et situé dans la plan du disque, M_z et $M_\perp$ sont respectivement les composantes de l'aimantation parallèle et perpendiculaire à $\vec{H}_0$, et M_0 est l'aimantation à saturation.

Cette équation est différente de celle traitée dans la référence ([1]) par suite de l'existence du champ démagnétisant H_d. Étant donné la forme de l'échantillon et la disposition des champs continu et alternatif, seul subsiste un champ démagnétisant continu, ce qui simplifie le problème.

Nous employons une méthode de perturbations valable pour un taux de modulation faible : on détermine la solution stationnaire des équations de Bloch-Bloembergen dans le cas d'un taux de modulation nul et l'on calcule la perturbation introduite par la modulation du champ H_1. En supposant de plus que le facteur de saturation est faible (ce qui n'est pas

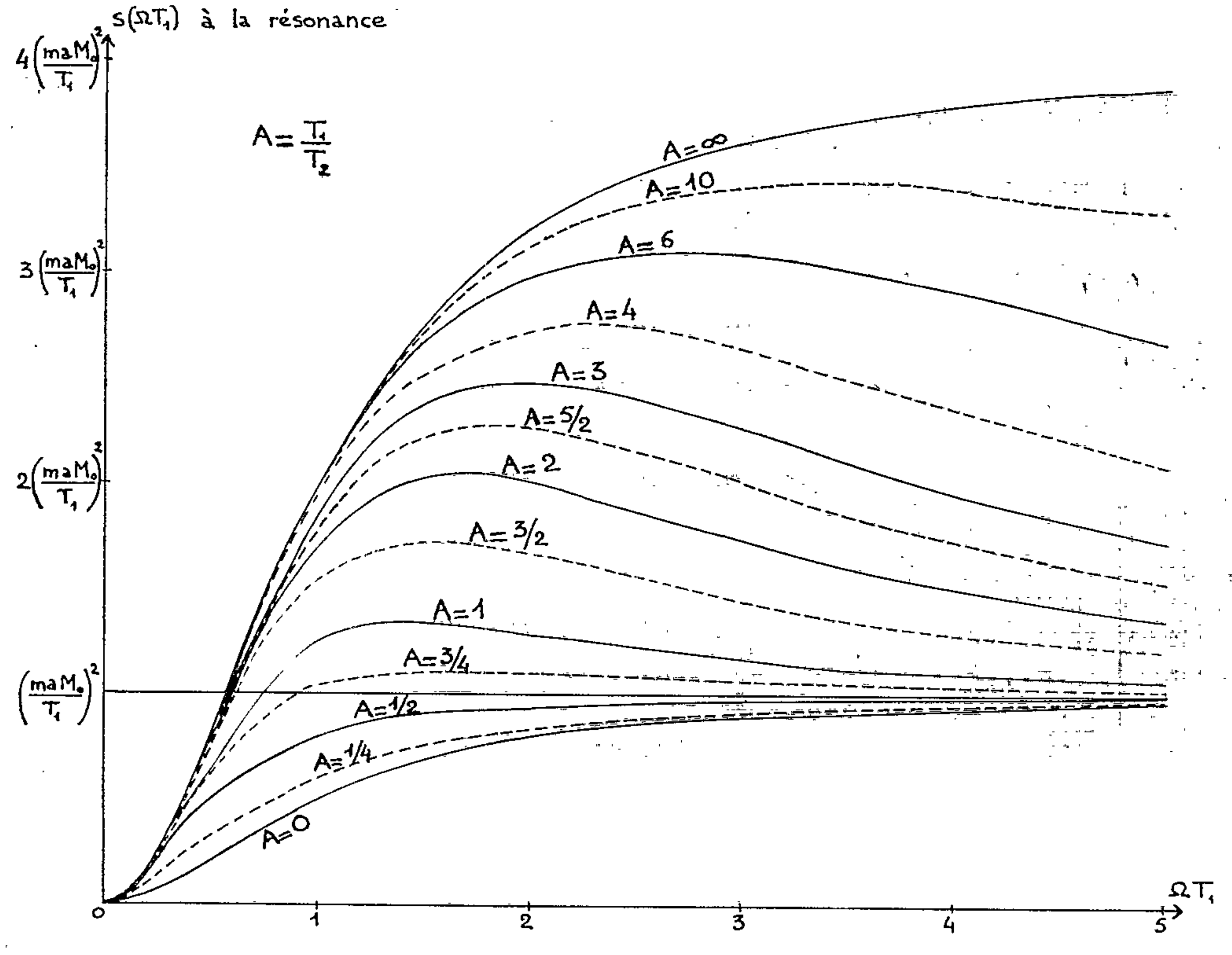


Fig. 1. — Le signal à la résonance en fonction de la fréquence de modulation pour différentes valeurs de $A = T_1/T_2$. Cas d'une raie homogène.

gênant en résonance ferromagnétique où les signaux sont intenses et ce qui évite un échauffement de l'échantillon), on en déduit la variation de la composante de l'aimantation suivant $\vec{H}_0$, qui est proportionnelle au signal détecté :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{-j\Omega a M_0 \{(1+j\Omega T_2)^2 + T_2^2(\omega_0-\omega)^2 + [1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2](1+j\Omega T_2)\}\, m e^{j\Omega t}}{(1+j\Omega T_1)[1+T_2^2(\omega_0-\omega)^2][(1+j\Omega T_2)^2+T_2^2(\omega_0-\omega)^2]}$$

avec

$$a = \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \qquad \text{(facteur de saturation).}$$

et

$$\omega_0 = \gamma(H_0 - 4\pi M_0) \qquad \text{(pulsation de résonance).}$$

3. *Cas d'une raie homogène.* — On étudie la loi de variation du signal à la résonance en fonction de la fréquence de modulation. Si la détection se fait suivant une loi quadratique, le signal à la résonance est donné par

$$s = \left| \frac{dM_z}{dt} \right|^2 = \frac{m^2 a^2 M_0^2 \Omega^2 (\Omega^2 T_2^2 + 4)}{(\Omega^2 T_1^2 + 1)(\Omega^2 T_2^2 + 1)}.$$

En posant

$$A = \frac{T_1}{T_2}, \qquad X = \Omega T_1 \qquad \text{et} \qquad s_0 = \left(\frac{m a M_0}{T_1} \right)^2,$$

on obtient

$$s = s_0 \frac{X^2 (X^2 + 4A^2)}{(X^2 + 1)(X^2 + A^2)}.$$

La figure 1 représente l'allure des courbes $s = f(X)$ pour différentes valeurs du paramètre A. L'identification de ces courbes avec des résultats expérimentaux permettra de déterminer T_1 et T_2, cette dernière quantité pouvant être également déduite de la largeur de raie.

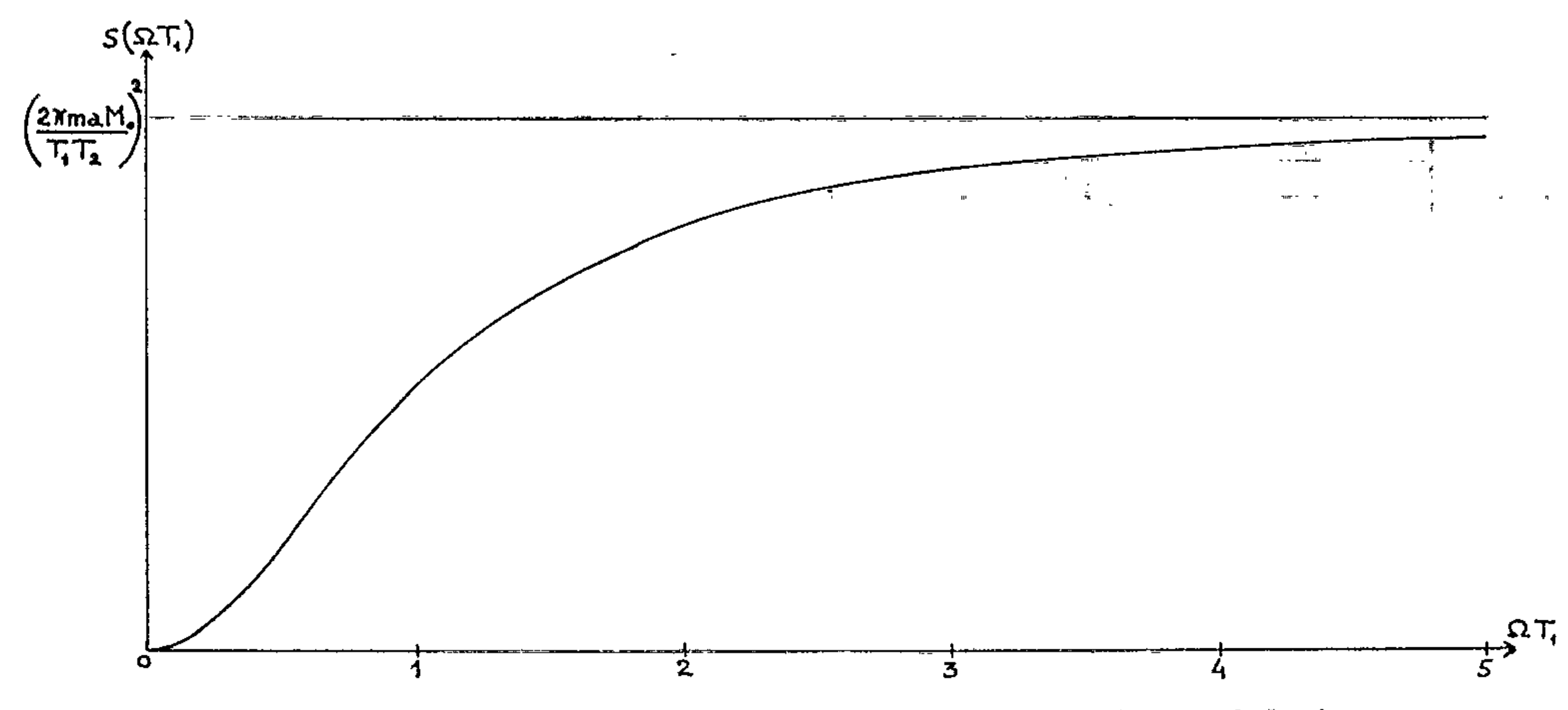


Fig. 2. — Le signal en fonction de la fréquence de modulation, dans le cas d'une raie inhomogène.

4. *Cas d'une raie inhomogène.* — La raie résulte alors de la sommation de raies correspondant à des paquets de spins, caractérisés par une même pulsation de résonance, avec une distribution $g(\omega_0)$ de ces pulsations :

$$s(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} s(\omega_0 - \omega)\, g(\omega_0)\, d\omega_0.$$

Si l'on suppose que l'élargissement de la raie est très inhomogène, on peut écrire

$$s(\omega) = g(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} s(\omega_0 - \omega)\, d\omega_0.$$

En calculant l'intégrale ci-dessus par la méthode des résidus, on trouve, avec une détection quadratique, que le signal est proportionnel à

$$s = \frac{4 \pi^2 a^2 m^2 M_0^2 \Omega^2}{T_2^2 (1 + \Omega^2 T_1^2)}.$$

ou, en posant

$$s'_0 = \left(\frac{2\pi a m M_0}{T_1 T_2}\right)^2 \quad \text{et} \quad X = \Omega T_1;$$

$$s = s'_0 \frac{X^2}{1 + X^2}.$$

La figure 2 représente l'allure de cette courbe, de laquelle on peut déduire, comme dans le cas précédent, les valeurs des temps de relaxation T_1 et T_2.

5. *Conclusion.* — Les calculs que nous avons développés ici conduisent à la détermination précise des temps de relaxation T_1 et T_2 pour des corps ferromagnétiques et doivent permettre de voir le rôle joué par les ondes de spins dans les processus de relaxation suivant des travaux théoriques [(2), (3)]. Ces calculs ont été conduits successivement dans le cas de raies homogènes et inhomogènes. L'expérience permettra de lever le doute entre ces alternatives.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) J. Hervé et J. Pescia, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2926 et 256, 1963, p. 4621.

(2) H. Suhl, *Proc. Inst. Radio Engrs*, 44, 1956, p. 1270; *J. Phys. Chem. Solids*, 1, 1957, p. 209.

(3) R. C. Fletcher, R. C. LeCraw et E. G. Spencer, *Phys. Rev.*, 117, 1960, p. 955.

(*Institut d'Électronique*, B. P. nº 4, *Orsay*, *Seine-et-Oise*.)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Instabilités et ondes croissantes dans l'espace.* Note (*) de M. **Paul Rolland**, transmise par M. Francis Perrin.

Nous montrons que l'existence et la nature des instabilités et des ondes dans l'espace peuvent être déduites de certaines propriétés de l'équation de dispersion. Le critère obtenu est plus général et plus précis que ceux formulés jusqu'ici.

Le problème des instabilités dues à des anisotropies du milieu n'a été que partiellement résolu. Le critère de Jackson [1] ne permet pas de distinguer le caractère convectif ou non de l'instabilité et celui de Sturrock [2] ne s'applique qu'aux équations de dispersion à coefficients réels et de structure assez simple. Nous proposons un nouveau critère qui comble ces lacunes. Il est basé sur la double transformation de Laplace, dans le temps et l'espace, des équations linéaires du modèle « multifluide ». La transformée de l'écart de densité est de la forme

$$F(p, q) = \frac{A(p, q)}{H(p, q)},$$

où A contient les données initiales que nous supposerons nulles et les données à la limite, dont certaines se trouvent être surabondantes. H est un polynome qui, égalé à zéro, forme *l'équation de dispersion* du milieu, écrite avec les variables $p = -i\,\omega$, $q = ik$. F doit être holomorphe dans deux demi-plans associés $R(p) > p_0$; $R(q) > q_0$. Cette condition d'holomorphie serait compromise par certains zéros de H, que nous éliminons en écrivant que les racines $q(p)$ correspondantes annulent également A. Les équations supplémentaires ainsi obtenues permettent d'éliminer les données surabondantes. En définitive, seules subsistent comme singularités de F *les racines* $q_n(p)$ *satisfaisant la condition*

$$R(p) > p_0 \rightarrow R(q_n) < q_0 \qquad (1)$$

et le pôle $p = -i\,\omega_0$ dû à la condition limite supposée de la forme $e^{-i\omega_0 t}$.

Cette discrimination des racines $q(p)$ nous oblige à pratiquer dans le plan (p) des coupures qui joignent les points critiques P autour desquels certains $q_n(p)$ satisfaisant (1) permutent avec des $q(p)$ ne satisfaisant pas (1).

L'inversion de Mellin-Fourier dans (q) donne

$$F(p, x) = \sum_n a_n(p, q_n)\, e^{q_n(p)x}.$$

L'inversion dans (p) donne

$$F(x, t) = \sum_n b_n\, e^{q_n(-i\omega_0)x - i\omega_0 t} - J(x, t),$$

où les q_n sont les valeurs prises par les racines retenues $q_n(p)$ lorsque $p = -i\omega_0$, et où $J(x, t)$ représente la contribution des coupures à l'intégrale

$$(2i\pi)^{-1}\int F(p, x)\, e^{pt}\, dp.$$

Si aucun P n'est dans $R(p) > 0$, $J(x, t) \to 0$ pour $t \to \infty$.

Si certains P sont dans $R(p) > 0$, $J(x, t) \to \infty$ pour $t \to \infty$.

Si aucun $q_n(-i\omega_0)$ n'est dans $R(p) > 0$, les exponentielles de $\sum_n$ sont décroissantes en x.

Si certains $q_n(-i\omega_0)$ sont dans $R(p) > 0$, certaines exponentielles de $\sum_n$ sont croissantes en x.

Physiquement, $J(x, t)$ représente un transitoire s'il décroît quand $t \to \infty$ et $\sum_n$ représente un régime permanent en forme d'onde. Les trois cas qui peuvent se présenter définissent le critère proposé que nous écrirons comme suit en utilisant les variables habituelles $\omega = ip$, $k = -iq$:

Soit $D(\omega, k) = 0$ l'équation de dispersion du milieu. Soient $k_n(\omega)$ les racines retenues, satisfaisant la condition

$$\operatorname{Im}(\omega) > a \to \operatorname{Im}(k_n) > b.$$

Soient Ω les points critiques de $k(\omega)$ autour desquels certains k_n retenus permutent avec des k non retenus.

Milieu stable, ondes décroissantes : aucun Ω dans $\operatorname{Im}(\omega) > 0$; aucun k_n dans $\operatorname{Im}(k) < 0$ pour ω réel.

Instabilité convective, ondes croissantes : aucun Ω dans $\operatorname{Im}(\omega) > 0$; certains k_n dans $\operatorname{Im}(k) < 0$ pour ω réel.

Instabilité non convective : certains Ω sont dans $\operatorname{Im}(\omega) > 0$.

Dans le cas simple où les coefficients de l'équation de dispersion sont réels, ce critère permet de retrouver, de façon plus rigoureuse, les résultats de Sturrock. Il est toutefois plus général, car il s'applique aussi aux équations de dispersion à coefficients complexes, par exemple quand on tient compte des collisions.

(*) Séance du 9 septembre 1963.

(1) JACKSON, *J. Nucl. Energy*, Part C, 1, n° 4, juillet 1960.

(2) STURROCK, *Phys. Rev.*, 112, 1958.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Étude à l'aide de la caméra électronique Lallemand, de l'émission photoélectrique des couches minces d'or.* Note de MM. **Michel Pauty** et **Pierre Vernier**, présentée par M. André Lallemand.

La caméra électronique permet de déterminer les variations du rendement photoélectrique d'une couche mince d'or en fonction de l'épaisseur pour diverses longueurs d'onde. On trouve deux maximums de sensibilité pour des épaisseurs de 15 et 70 Å. On suggère les idées qui doivent servir de base à l'interprétation des résultats.

Dans différentes publications [1], il a été montré que la caméra électronique pouvait être utilisée pour mesurer les variations de l'émission photoélectrique avec divers paramètres. On projette un spectre sur une photocathode, les électrons photoélectriques sont accélérés et focalisés sur une plaque photographique. La mesure de la densité de la plaque en un point permet d'atteindre le rendement photoélectrique de la photocathode au point correspondant, pour la longueur d'onde reçue par ce point. Dans le travail qui est décrit ici la photocathode est constituée par une couche d'or en gradins. Les limites entre deux gradins sont perpendiculaires aux raies du spectre. Nous pouvons ainsi comparer pour chaque longueur d'onde les rendements photoélectriques pour des couches d'épaisseurs différentes.

Nous avons préféré une couche en gradins d'épaisseurs uniformes à une couche prismatique parce qu'elle permet une détermination plus précise des épaisseurs. Les épaisseurs ont été atteintes par deux méthodes :

1° En les déduisant de la transparence en lumière monochromatique à l'aide des tables publiées par Philip [2].

2° Par fluorescence X.

La deuxième méthode donne des résultats en général plus forts que la première, mais tout de même en accord à 20 % près. Cet accord peut être considéré comme satisfaisant parce que la structure des couches peut varier avec de nombreux facteurs, notamment la vitesse d'évaporation.

Les couches d'or ont été évaporées sur du verre dans le vide même de la caméra. Elles perdent une bonne partie de leur sensibilité avec le temps et le rendement photoélectrique est considérablement réduit après une exposition à l'air.

Voici les avantages de la caméra électronique pour ce genre d'étude :

1° Les mesures, sont en fait, des mesures différentielles puisqu'on mesure simultanément la sensibilité pour les différentes longueurs d'onde et pour les différentes couches. Aucune variation dans le temps de la source de lumière ou de la structure des couches ne peut donc produire d'erreur sur l'existence même d'un maximum.

2° La sensibilité de la méthode permet en quelques secondes la mesure des courants les plus faibles : les raies les plus faibles n'ont reçu que quelques 10^5 électrons et pourtant aucun bruit de fond ne peut mettre en doute l'existence d'une émission pour cette longueur d'onde.

3° La mesure de l'émission des couches les plus minces n'est pas perturbée par leurs résistivités considérables. P. Hartmann (3) a montré qu'on peut mesurer, à l'aide de la caméra électronique, l'émission photoélectrique de lames de silice moyennant certaines précautions. Grâce à cela, il a été possible de vérifier que le verre nu présente une émission photoélectrique presque négligeable aux longueurs d'onde étudiées.

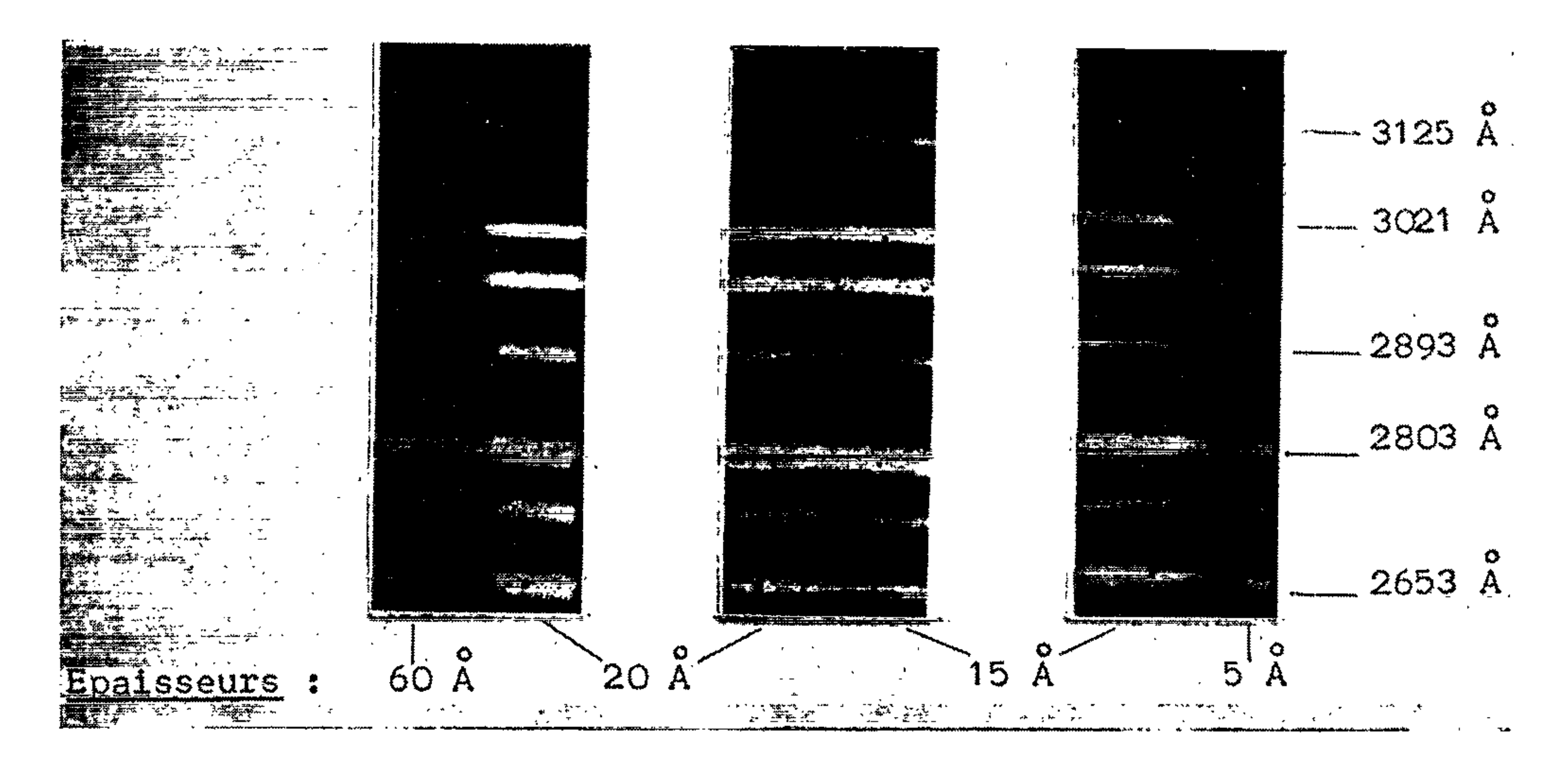


Fig. 1.

Les clichés (*fig.* 1) représentent les limites entre différents gradins d'épaisseurs respectivement égales à 60, 20, 15 et 5 Å.

Les courbes (*fig.* 2) représentent l'ensemble des résultats d'une série de couches réalisées et mesurées dans le même vide. En abscisses on a porté l'épaisseur de la couche et en ordonnées la densité pour différentes raies du spectre du mercure. Cette densité est approximativement proportionnelle au nombre d'électrons émis par unité de surface et par conséquent au rendement quantique pour chaque longueur d'onde.

On voit apparaître deux maximums de sensibilité pour des épaisseurs de 15 et 70 Å. Cette différence pourrait être due à la possibilité qu'offre seule la caméra électronique d'enregistrer l'émission de couches de très forte résistivité.

Les résultats obtenus rappellent ceux de Mayer sur le potassium. Leur interprétation complète exigerait des expériences supplémentaires en raison du grand nombre de paramètres qui peuvent varier en même temps que l'épaisseur; notamment la structure et la qualité du vide aussi bien au moment de la formation qu'au moment de la mesure.

Nous proposons cependant quelques idées qui pourraient intervenir :

1° Dans une couche lacunaire les cristallites isolés pourraient voir leur émission modifiée par effet de champ. Cet effet de champ serait plus intense pour les cristallites éloignés les uns des autres et expliquerait le premier maximum à 15 Å.

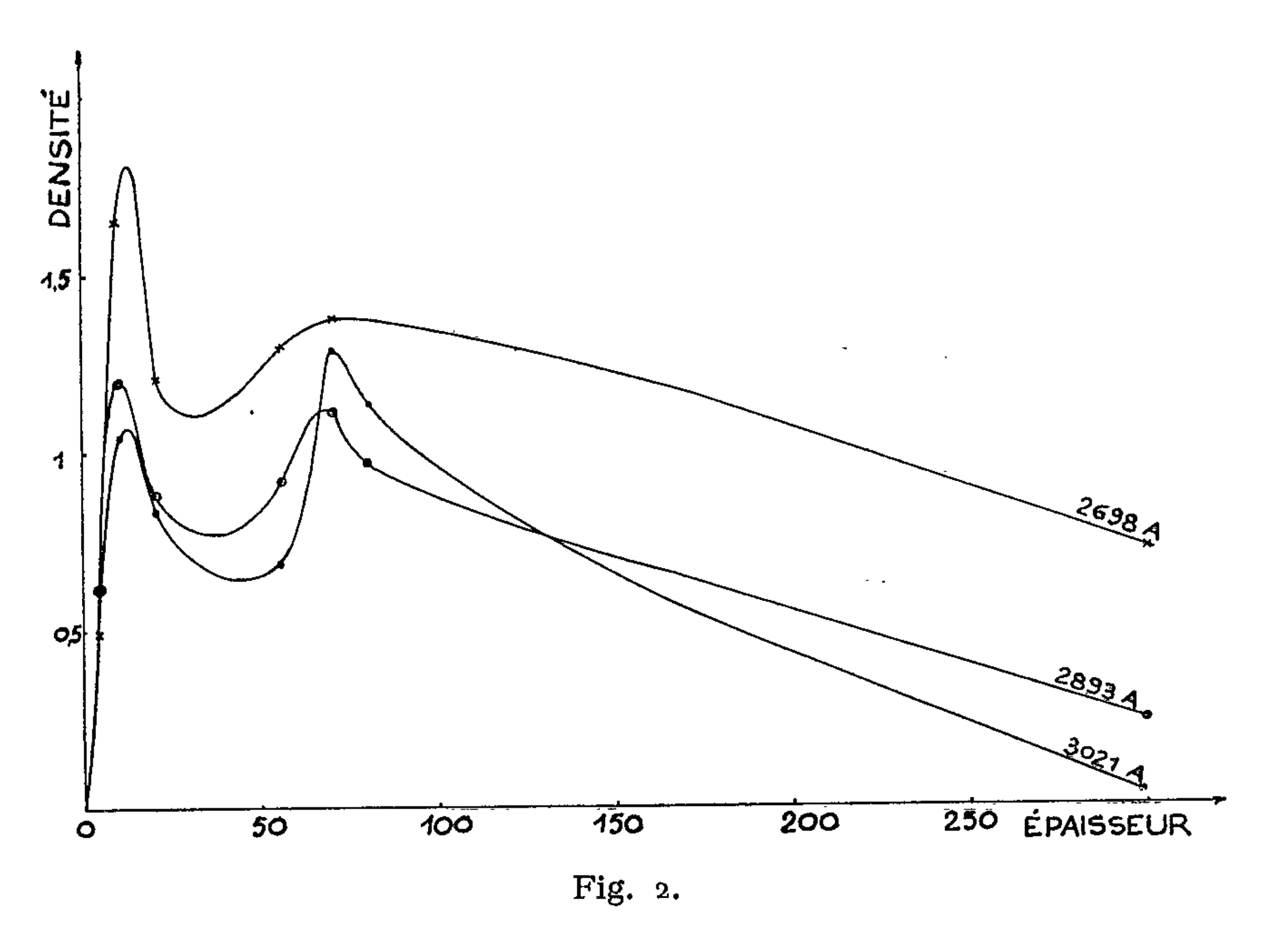


Fig. 2.

2° Le second maximum correspond à l'apparition de la conductibilité dans les couches. Cette conductibilité pourrait *a priori* augmenter l'émission en favorisant le renouvellement des électrons.

3° Les propriétés optiques des lames minces conductrices doivent être mises en cause. Le champ électromagnétique juste en dessous de la surface d'une lame conductrice limitée par deux plans parallèles varie avec l'épaisseur de cette lame. Il suffirait que ce champ décroisse avec l'épaisseur pour expliquer la décroissance de l'émission quand l'épaisseur dépasse 70 Å.

(1) M. Pauty, P. Hartmann et P. Vernier, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 453.
(2) Philip, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 535.
(3) P. Hartmann, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3220.
(4) R. Garron, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 243.

(Faculté des Sciences, Dijon.)

PHYSIQUE CRISTALLINE. — *Dynamique du réseau du graphite*. Note (*) de MM. **Georges Champier**, **Jean-Marie Genin** et **Christian Janot**, présentée par M. Jean Laval.

La maille élémentaire du réseau du graphite contient quatre atomes notés de 1 à 4, dont les coordonnées, repérées dans un système d'axes orthogonaux, sont égales à (*fig.* 1) :

atome (1) : o, o, o; atome (3) : o, o, $\frac{c}{2}$;

» (2) : $\frac{a\sqrt{3}}{6}, \frac{a}{2}$, o; » (4) : $\frac{a\sqrt{3}}{3}$, o, $\frac{c}{2}$.

On suppose que l'énergie potentielle du réseau peut être considérée comme la somme des énergies d'interaction des atomes pris deux à deux et l'on borne cette interaction entre voisins immédiats, c'est-à-dire cinq

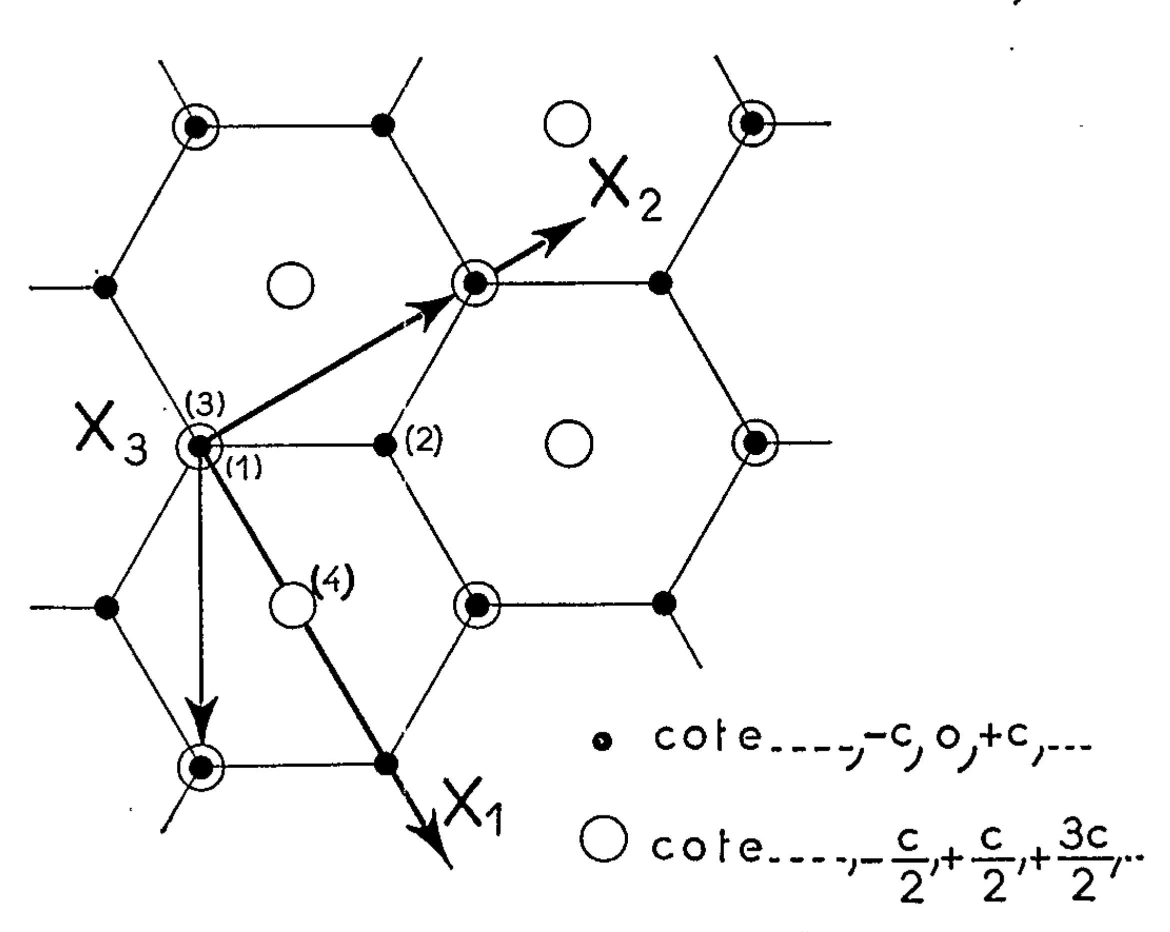


Fig. 1.

pour les atomes tels que (1) et (3) et seulement trois pour les atomes tels que (2) et (4). Les interactions sont alors définies suivant la méthode de Laval ([1]) par un certain nombre de constantes de force : trois pour les liaisons dans les plans d'empilement et deux pour les liaisons normales à ces plans :

interaction entre les atomes (o, o, o) et $(-a\sqrt{3}/3,\ o,\ o)$:

$$\begin{pmatrix} \alpha & o & o \\ o & \beta & o \\ o & o & \gamma \end{pmatrix}$$

interaction entre les atomes (o, o, o) et (o, o, $c/2$) :

$$\begin{pmatrix} \alpha' & 0 & 0 \\ 0 & \alpha' & 0 \\ 0 & 0 & \gamma' \end{pmatrix}$$

Les tenseurs qui caractérisent les autres interactions se déduisent des précédents par application des opérateurs de symétrie.

Un vecteur d'onde S pilote à travers le réseau douze ondes dont les carrés des pulsations sont égaux, au signe près, aux valeurs propres de la matrice de Fourier. Les expressions des éléments non nuls de cette matrice sont donnés par

$$F_{11}^{11} = F_{22}^{11} = F_{11}^{33} = F_{22}^{33} = -\frac{1}{m}\left[\frac{3}{2}(\alpha+\beta)+2\alpha\right]; \qquad F_{33}^{11} = F_{33}^{33} = -\frac{1}{m}(3\gamma+2\gamma');$$

$$F_{33}^{22} = F_{33}^{44} = -\frac{1}{m}3\gamma; \qquad F_{11}^{22} = F_{22}^{22} = F_{11}^{44} = F_{22}^{44} = -\frac{1}{m}\frac{3}{2}(\alpha+\beta);$$

$$F_{11}^{12} = F_{11}^{34*} = \frac{1}{m}\left[\frac{1}{2}(\alpha+3\beta)\cos\pi a S_2 \exp\left(-i\pi\frac{a}{\sqrt{3}}S_1\right) + \alpha\exp\left(i\pi\frac{2a}{\sqrt{3}}S_1\right)\right];$$

$$F_{12}^{12} = F_{12}^{34*} = \frac{1}{m}\frac{i\sqrt{3}}{2}(\alpha-\beta)\sin\pi a S_2 \exp\left(-i\pi\frac{a}{\sqrt{3}}S_1\right);$$

$$F_{22}^{12} = F_{22}^{34*} = \frac{1}{m}\left[\frac{1}{2}(3\alpha+\beta)\cos\pi a S_2 \exp\left(-i\pi\frac{a}{\sqrt{3}}S_1\right) + \beta\exp\left(i\pi\frac{2a}{\sqrt{3}}S_1\right)\right];$$

$$F_{33}^{12} = F_{33}^{34*} = \frac{1}{m}\gamma\left[2\cos\pi \alpha S_2 \exp\left(-i\pi\frac{a}{\sqrt{3}}S_1\right) + \exp\left(i\pi\frac{2a}{\sqrt{3}}S_1\right)\right];$$

$$F_{11}^{13} = F_{22}^{13} = 2\alpha'\cos\pi c S_3; \qquad F_{33}^{13} = 2\gamma'\cos\pi c S_3.$$

On a, en outre, les relations suivantes :

$$F_{\alpha\beta}^{jk} = F_{\alpha\beta}^{kj*} \quad \text{et} \quad F_{\alpha\beta}^{jk} = F_{\beta\alpha}^{jk} \quad (j, k = 1, 2, 3, 4; \alpha, \beta = 1, 2, 3).$$

Comme le prévoyait Newell ([2]) dans son étude sur les cristaux lamellaires, les vecteurs propres des ondes sont, soit parallèles aux plans d'empilement, soit normaux à ces plans. Neuf ondes sont des ondes optiques et les trois autres sont des ondes acoustiques. Quand le module du vecteur d'onde devient petit, les vitesses de propagation de ces dernières peuvent s'exprimer en fonction des constantes élastiques et par identification on obtient les relations suivantes :

$$C_{11} = N_{11} = \frac{\alpha(\alpha+3\beta)}{c\sqrt{3}(\alpha+\beta)}; \qquad C_{33} = N_{33} = \frac{c}{a^2\sqrt{3}}\gamma'; \qquad C_{44} = N_{44} = \frac{c}{a^2\sqrt{3}}\alpha';$$

$$C_{44} = N_{55} = \frac{2}{c\sqrt{3}}\gamma; \qquad C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) = N_{66} = \frac{\beta(3\alpha+\beta)}{c\sqrt{3}(\alpha+\beta)}.$$

Faute de monocristal suffisamment gros, les constantes élastiques du graphite n'ont jamais été mesurées directement; si l'on adopte les valeurs

de C_{33} et C_{44} proposées par Dolling et Brockhouse [3] déduites des mesures de diffusion des neutrons lents, on obtient

$\gamma = (2,44 \pm 1,2).10^3$; $\alpha' = (0,66 \pm 0,3).10^3$ et $\gamma' = (6,10 \pm 0,6).10^3$ dynes/cm.

Dolling et Brockhouse ont également construit une courbe de dispersion des ondes longitudinales qui se propagent le long de l'axe de symétrie sénaire en supposant que les vibrations n'entraînent aucune distorsion

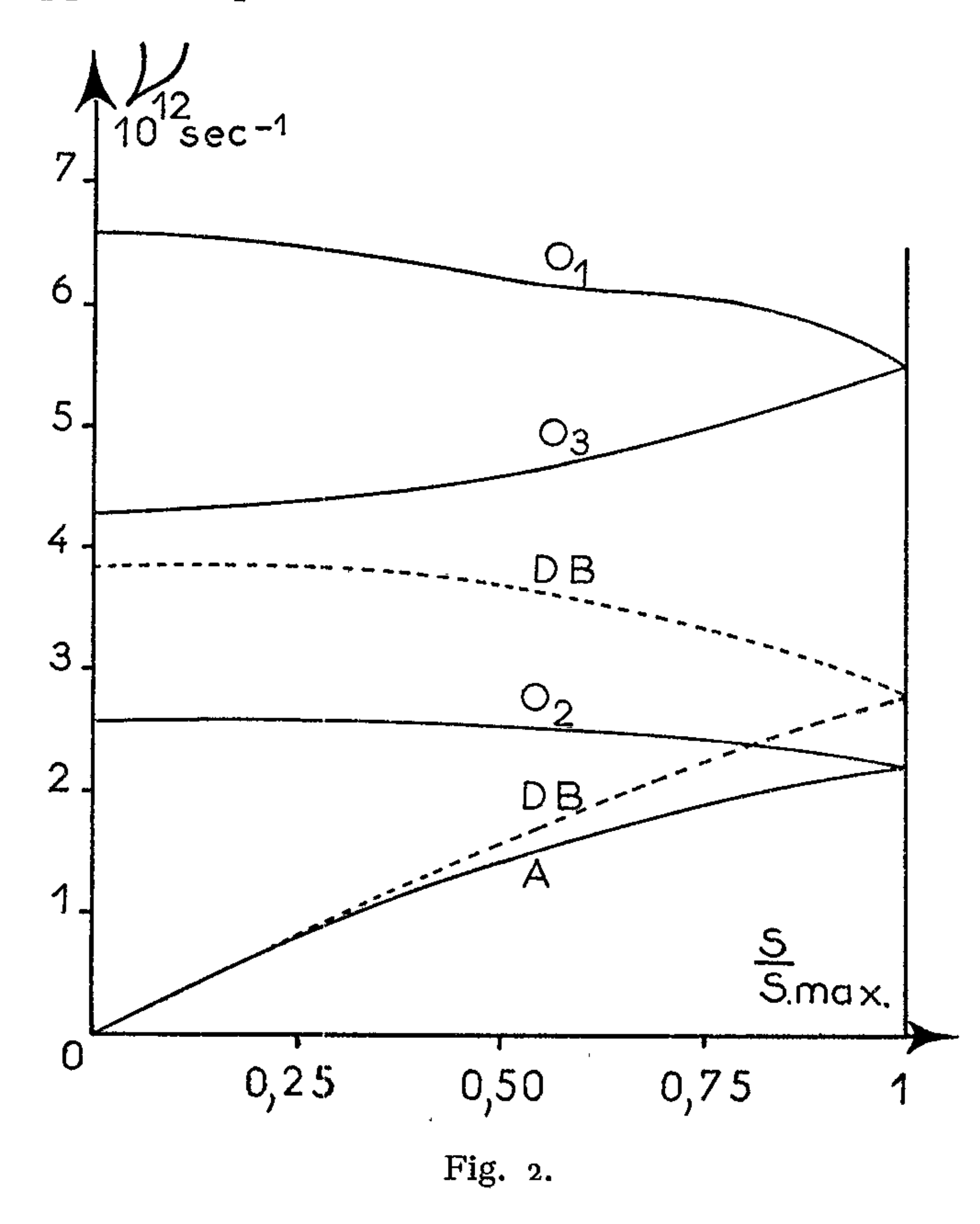


Fig. 2.

des plans d'empilement. En utilisant le modèle indiqué dans cette étude on obtient pour les carrés des pulsations suivant l'axe sénaire :

$$\left.\begin{array}{l}\omega_{O_1}^2 = \\ \omega_{O_2}^2 = \end{array}\right\} \frac{1}{m}\left[3\gamma + \gamma'(1+\cos\pi c S_3) \pm \sqrt{9\gamma^2 + \gamma'^2(1+\cos\pi c S_3)^2}\right],$$

$$\left.\begin{array}{l}\omega_{O_3}^2 = \\ \omega_{A}^2 = \end{array}\right\} \frac{1}{m}\left[3\gamma + \gamma'(1-\cos\pi c S_3) \pm \sqrt{9\gamma^2 + \gamma'^2(1-\cos\pi c S_3)^2}\right],$$

avec

$$\frac{a^{(1)}}{a^{(3)}} = \frac{a^{(2)}}{a^{(4)}} = \pm 1, \qquad \frac{a^{(1)}}{a^{(2)}} = \frac{a^{(3)}}{a^{(4)}} = \frac{3\gamma - m\omega^2}{3\gamma},$$

le signe plus se rapportant deux premières ondes et le signe moins aux deux dernières. On trouve qu'il y a distorsion des plans d'empilement, le second rapport pouvant varier de 0,3 à 3,5. Ces quatre ondes n'apportent pas la même contribution à la diffusion des neutrons lents et des rayons X.

On trouve que l'onde acoustique contribue pratiquement seule à la diffusion à l'intérieur des zones centrées sur des nœuds (o, o, l) du réseau réciproque avec l pair; dans les zones impaires (l impair) la diffusion est produite en première approximation par la seconde onde optique.

On a comparé à la figure 2 les courbes calculées dans ce travail avec les courbes publiées par Dolling et Brockhouse. On note un écart assez important qui peut venir, d'une part du calcul effectué sur un modèle simplifié et, d'autre part, de la méthode utilisée par ces auteurs pour déterminer les courbes de dispersion.

(*) Séance du 2 septembre 1963.

(1) J. Laval, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 545 et 657.
(2) G. F. Newell, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 2431.
(3) G. Dolling et B. N. Brockhouse, *Phys. Rev.*, 128, 1962, p. 1120.

(*Laboratoire de Physique, École des Mines, Nancy.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination de la tension superficielle de l'argent à l'état solide.* Note de M. **Jean-Pierre Borel**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La mesure du coefficient de tension superficielle des solides peut se faire en étudiant le déplacement d'un équilibre physicochimique ou chimique en fonction de la taille des cristaux intervenant dans une transformation réversible (1).

Nous avons utilisé la réaction

$$\mathrm{Ag\,I} + \frac{1}{2}\mathrm{H_2} \rightleftarrows \mathrm{HI} + \mathrm{Ag},$$

décrite d'une manière très détaillée par Daneel (2).

En présence d'un électrolyte fort, on peut écrire

$$2\,\mathrm{H^+} + 2\,\mathrm{Ag} \rightleftarrows 2\,\mathrm{Ag^+} + \mathrm{H_2} \quad (2).$$

La conductibilité électrique qui est due principalement à l'ion H^+ est proportionnelle à sa concentration : C_{H^+}.

L'expérience est conduite de la manière suivante : on introduit dans un récipient rempli d'hydrogène de l'acide iodhydrique en solution aqueuse. On y ajoute ensuite de l'iodure d'argent et de la poudre d'argent dont la grosseur des grains est connue.

Si l'on garde la pression d'hydrogène et la température constantes, on obtient après quelques jours un équilibre qui ne dépend que de la grosseur des grains d'argent. On mesure alors la conductibilité de la solution.

Les résultats peuvent s'interpréter en écrivant que l'affinité A de la réaction est nulle à l'équilibre. On peut utiliser, pour le potentiel chimique molaire des petits cristaux d'argent, l'expression

$$\mu = \frac{\mathrm{M}}{\mathrm{S}}\,\frac{2\gamma}{r} + \mu_\infty \quad [(3), (4)],$$

où M est la masse moléculaire de l'argent, ρ sa masse spécifique, γ le coefficient de tension superficielle et r le rayon des grains d'argent. En prenant pour l'hydrogène le potentiel chimique d'un gaz parfait et pour les cations H^+ et Ag^+ le potentiel chimique d'une solution idéale, on trouve

$$\frac{2\gamma}{r} = \frac{\rho\mathrm{RT}}{\mathrm{M}}\, g_{\mathrm{Ag}}\, \frac{C^\infty_{H^+}}{C_{H^+}},$$

où C_{H^+} est la concentration en ions H^+ en équilibre avec la poudre d'argent et $C^\infty_{H^+}$ la concentration en ions H^+ en équilibre avec un cristal très gros ($r \to \infty$). Avec une très bonne approximation on peut écrire que la

concentration en ions hydrogène est proportionnelle à la conductibilité. On en déduit la valeur de la tension superficielle

$$\gamma = 5\,500 \text{ dynes/cm à } 25^\circ\text{C}.$$

L'imprécision de mesure est évaluée à $\pm$ 20 %.

La plus grande partie de l'erreur provient du fait qu'il est difficile de préparer une poudre ou une dispersion colloïdale dont toutes les particules ont la même grosseur.

Pour l'instant nous avons fait des essais en utilisant deux hydrosols d'argent dont les micelles étaient sensiblement sphériques avec des rayons $r = 500$ et 100 Å respectivement (mesurés au microscope électronique).

D'autres expériences sont en cours avec des particules plus grandes et plus petites.

Remarques. — 1° La concentration initiale de l'acide iodhydrique peut en principe être quelconque; toutefois, il est avantageux de la choisir assez voisine de sa valeur d'équilibre si l'on veut éviter que r ne change au cours de l'expérience. (Cela est possible dès qu'on connaît l'ordre de grandeur de γ.)

2° La valeur trouvée $\gamma = 5\,500$ dynes/cm peut sembler élevée si on la compare à celle de 1130 dynes/cm trouvée par Funk, Udin et Wulff par une autre méthode (5). Il faut toutefois constater que cette dernière détermination de γ est faite à une température voisine du point de fusion de l'argent alors que nous avons travaillé à 25°C. A titre de comparaison, les calculs réalisés sur la base des expériences de Mittasch [(1), (6)] donnent pour le nickel à 70°C un coefficient de tension superficielle de 6 600 dynes/cm (également par une méthode de déplacement d'équilibre).

3° Finalement, il faut remarquer que le coefficient que nous avons mesuré est celui de l'argent en contact avec une solution très diluée d'acide iodhydrique. Dans nos essais, la concentration de HI variait de $6{,}8 \cdot 10^{-2}$ N à $4{,}4 \cdot 10^{-3}$ N selon la grosseur des grains d'argent. Cette valeur de γ peut ne pas être exactement la même que celle d'une surface en équilibre avec sa vapeur. Des essais sont en cours pour déterminer la tension superficielle de l'argent par des mesures de pression de vapeur de cristaux de différentes dimensions dans une enceinte à ultravide.

(1) R. Defay et I. Prigogine, *Tension superficielle et adsorption*, Desœr, 1951, p. 226-230.
(2) H. Daneel, *Z. Phys. Chem.*, 33, p. 415-444.
(3) Herring, *J. appl. Phys.*, 21, 1950, p. 437 et suiv.
(4) R. Defay et I. Prigogine, *Tension superficielle et adsorption*, p. 245.
(5) E. R. Funk, H. Udin et J. Wulff, *J. Metals*, 3, 1952, p. 1206.
(6) A. Mittasch, *Z. Phys. Chem.*, 40, 1902.

(*Laboratoire de Physique, École Polytechnique de l'Université de Lausanne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une évaporation « anormale » de feuilles minces métalliques.* Note (*) de MM. **Henri Martina, Lynn Merritt Jr, Dong Hokim** et **Pierre Haymann**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

L'objet de cette Note est d'étudier les paramètres qui interviennent dans l'évaporation de lames minces de métaux battus; la vitesse d'évaporation est 10^5 fois plus élevée que celle que fournit la théorie. Une méthode d'amincissement homogène de telles feuilles est également donnée.

L'utilisation des métaux en feuilles minces a fait l'objet de nombreuses études en diffraction électronique ([1]). Ces feuilles sont en général encore trop épaisses pour la microscopie électronique et doivent être amincies par attaque chimique. Elles présentent en outre une grande quantité de défauts.

Un recuit à une température convenable permet l'élimination partielle des défauts et le grossissement des grains ([2]).

Nous avons observé que dans certaines conditions, il se produit un amincissement des feuilles que l'évaporation thermique ne permet pas d'expliquer à elle seule. L'objet de cette Note est de préciser les différents paramètres intervenant dans ce phénomène.

Les expériences ont porté sur des feuilles de platine, d'or, d'argent et de cuivre. Les traitements thermiques sont faits en général dans un four à chauffage par induction sous un vide de 5.10^{-5} mm de mercure. L'allure du phénomène est la même lorsqu'on utilise un four type Chevenard à la pression ordinaire. L'échantillon est placé entre deux disques d'alumine cristallisée transparente (corindon) et le tout est introduit dans un creuset de graphite suivant le schéma donné par la figure 1.

Si l'on calcule la vitesse d'évaporation pour le platine qui n'est pas oxydable dans les conditions expérimentales, on trouve qu'elle est beaucoup plus faible que celle constatée expérimentalement, d'un facteur de l'ordre de 10^5. Sa valeur est fournie par la formule suivante ([3]) :

$$m = P\sqrt{\frac{M}{2RT}},$$

$R = 8{,}32.10^7$ erg/degré.mole,
$M = 195$ pour le platine
$P = 10^{-9}$ dynes/cm²

(ce qui correspond à une pression de 10^{-5} mm de mercure à 800°C).

Pour une température de 800°C, on trouve donc

$$m = 2.10^{-14}\ \text{g/cm}^2.\text{s}.$$

Les pesées ont été faites avec une semi-microbalance.

Or, nous avons constaté qu'une feuille mince de platine battu ayant une surface de 1 cm² et une épaisseur de 2 000 Å environ, conduisait à une diminution d'épaisseur de l'ordre de 1000 Å à 800°C au bout de 1 h. Le calcul de la vitesse d'évaporation nous donne dans ce cas :

$$m = \frac{V_d}{3\,600} = \frac{21.10^{-5}}{2 \times 3\,600} = 3.10^{-9}\ \text{g/cm}^2.\text{s}.$$

Cette valeur expérimentale est 10^5 fois supérieure à la valeur théorique calculée.

Nous avons constaté que le mécanisme d'amincissement dépendait principalement de la température, de l'état cristallin, de l'état de surface et des supports entre lesquels est placé l'échantillon.

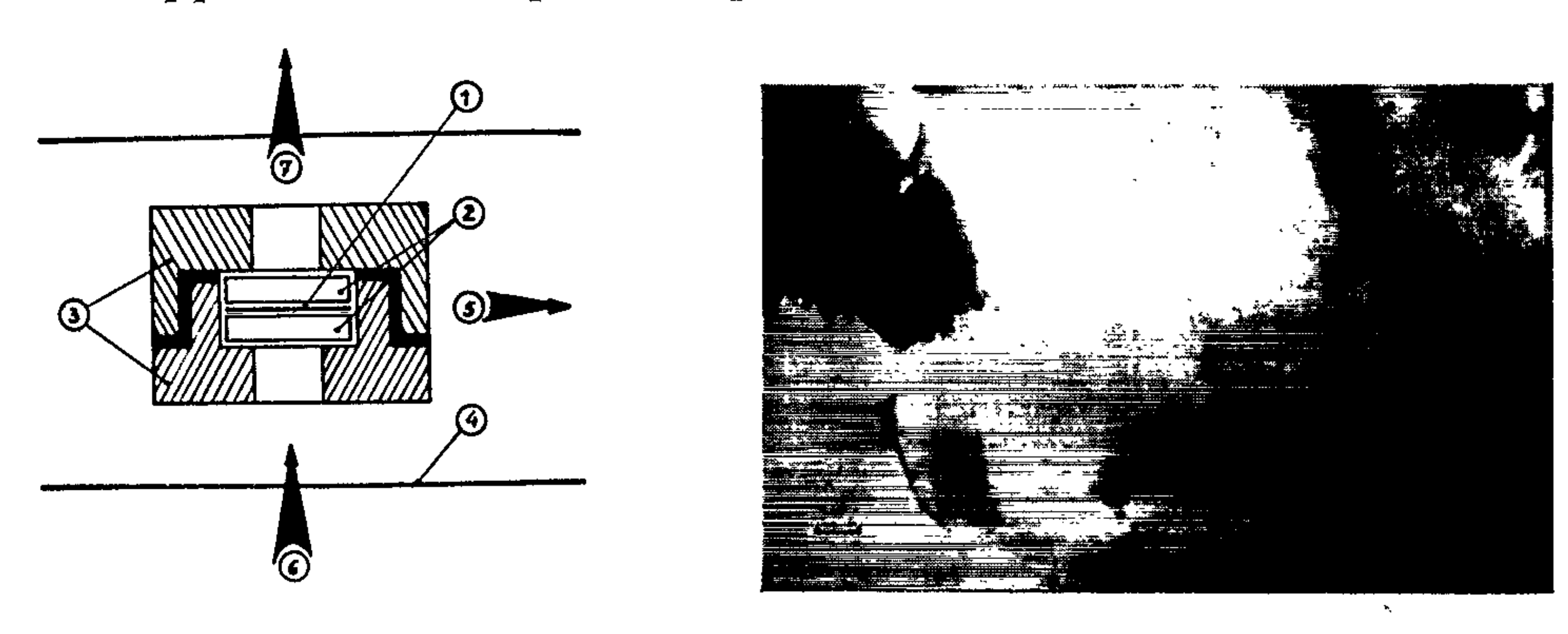


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Schéma du dispositif de chauffage.
(1) échantillon; (2) plaques de corindon; (3) creuset en graphite; (4) tube en quartz; (5) pompage; (6) éclairage; (7) observation.

Fig. 2. — Aspect d'un échantillon de platine aminci, chauffé pendant 1 h à 850°C (G × 3 750).

Nous donnerons dans ce qui suit les résultats obtenus avec un échantillon de platine. Les résultats dans le cas des autres métaux étudiés (Au, Ag, Cu) étant généralement analogues, nous ne signalerons que les différences constatées.

a. Influence de la température. — A partir d'une certaine température, la vitesse d'évaporation augmente notablement : 700° pour le platine, 500° pour l'argent et le cuivre, 550-600° pour l'or. Cette vitesse d'évaporation « anormale » suit également une loi exponentielle en fonction de la température. Tout se passe donc comme si l'énergie d'activation était seulement diminuée.

b. Influence de l'état cristallin. — Elle est très importante. Des expériences faites sur des couches minces d'or d'environ 2 000 Å obtenues par évaporation thermique nous ont montré, dans des conditions expérimentales identiques à celles réalisées avec des feuilles d'or battu, que la vitesse d'évaporation était en accord avec la vitesse calculée lorsque les échantillons

présentaient peu de défauts. Le même résultat a été constaté avec des feuilles épaisses d'argent. On a de plus montré que l'erreur commise en assimilant la surface réelle de la feuille battue à une surface plane était faible, en montrant avec un échantillon massif que l'évaporation « anormale » ne se produisait que pour un échantillon fortement écroui.

c. Influence de l'état de surface. — Elle est peu importante dans le cas du platine, beaucoup plus dans le cas des métaux oxydables ou possédant une couche superficielle hétérogène (sulfure par exemple). On peut constater en effet une augmentation notable de la vitesse d'évaporation après destruction de cette couche par l'emploi, par exemple, d'une solution diluée d'acide chlorhydrique dans le cas du cuivre. Dans le cas de l'argent, la couche de





Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Aspect des cristaux d'argent recondensés sur la plaque de corindon, portée à 400°C, réplique d'extraction (G × 5 250).

Fig. 4. — Arrangement des dislocations en réseaux pouvant expliquer la forme des trous rectangulaires (G × 15 000).

sulfure peut être éliminée par une réduction électrolytique entre deux feuilles de papier imbibées d'un électrolyte approprié.

d. Influence des supports. — La présence des plaques de corindon évite une attaque thermique préférentielle et conduit à une épaisseur finale constante sur tout l'échantillon (*fig.* 2). Ceci peut s'expliquer par la théorie cinétique des gaz en supposant qu'il existe seulement une certaine proportion de chocs efficaces. Autrement dit, que les particules de métal, une fois émises, subissent une série de chocs successifs entre l'échantillon et les parois de corindon avant de se recondenser de préférence sur l'échantillon. Pourtant, si la paroi de corindon est portée à une température inférieure à celle de l'échantillon (gradient thermique élevé entre l'échantillon et plaques) on constate une forte condensation de métal qui a l'allure de la figure 3 et, à nouveau, une attaque thermique préférentielle (trous rectangulaires) dont les côtés sont parallèles aux directions [110]. On obtient le même effet lorsqu'on éloigne les plaques de l'échantillon; il faut donc que les supports soient en contact avec lui pour obtenir les meilleurs résultats.

L'influence de la nature du support joue également un rôle par l'intermédiaire d'un coefficient de collage et également, dans le cas d'un gradient thermique, par les conditions d'épitaxie.

Les résultats obtenus s'interprètent qualitativement en faisant intervenir en premier lieu le taux de dislocations. La présence dans les métaux battus de défauts cristallins nombreux doit abaisser l'énergie d'activation conduisant à l'évaporation.

La présence de plaques supports a seulement pour effet de rendre l'évaporation plus homogène par un processus d'évaporation et de condensation dans une enceinte pratiquement fermée.

Les trous de forme rectangulaire dans le cas du platine après évaporation, peuvent s'expliquer par l'arrangement des dislocations en réseaux (*fig.* 4). Ces arrangements sont alors le lieu d'une évaporation préférentielle en raison d'une différence d'énergie avec les régions avoisinantes. Il est également possible que ces arrangements se forment sous l'effet de l'évaporation.

En conclusion, l'obtention de couches minces d'épaisseur constante sur d'importantes surfaces peut présenter certains avantages dans les problèmes de diffusion de deux métaux, dans les effets de moirés, etc.

Cette technique utilisée comme moyen d'obtention de couches épitaxiques présente de gros avantages par la reproductibilité des expériences faites dans les conditions d'équilibre thermodynamique.

(*) Séance du 9 septembre 1963.

(1) J. J. TRILLAT et TH. V. HIRSCH, *J. Phys. Rad.*, 7e série, 3, no 5, 1932, p. 185-204.

(2) E. RUEDL, P. DELAVIGNETTE et S. AMELINCKX, *J. Nucl. Mater.*, 6, no 1, 1962, p. 46-68.

(3) B. CHALMERS et A. G. QUARELL, Edward Arnold (Publish), Second Edition, 1960, p. 857.

(*Laboratoire de Rayons X du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la dissociation de l'acide nitrique en milieu aqueux de force ionique constante.* Note (*) de Mme **Dora Peschanski** et M. **Jean-Marc Fruchart**, transmise par M. Paul Pascal.

L'examen spectrographique de solutions d'acide nitrique [effet Raman (1)] ainsi que les mesures de R. N. M. (2) ont permis d'évaluer l'ionisation de l'acide nitrique en solution aqueuse et ont confirmé le caractère d'électrolyte partiellement ionisé de cet acide indiqué par des mesures d'activité. La connaissance ainsi acquise de la constante d'ionisation de l'acide nitrique ne permet guère l'évaluation des activités du proton, des ions nitrates et de l'acide nitrique non dissocié. Notre travail présente un essai de détermination de la constante d'équilibre de la réaction décrite par l'équation générale

$$(1) \qquad H^+ \text{ solv.} + NO_3^- \text{ solv.} + m H_2O \rightleftharpoons HNO_3 m H_2O \quad (3).$$

Dans un milieu de force ionique μ constante et égale à 6 la loi d'action de masse conduit à l'expression

$$(2) \qquad \frac{(HNO_3 m H_2O)}{(H^+ \text{ solv.})\ (NO_3^- \text{ solv.})} = K \frac{f_{H^+} f_{NO_3^-}}{f_{HNO_3 m H_2O}} = K' \quad \text{à } \mu = 6 \quad (4).$$

La constante K′ a été déterminée à partir de mesures de (H^+) de solutions contenant de l'acide perchlorique, du nitrate et du perchlorate de sodium en proportions variables. Deux méthodes ont été employées : 1° la potentiométrie et 2° une méthode spectrophotométrique utilisant la variation, en fonction de l'acidité, de l'absorption dans l'ultraviolet de solutions nitriques.

Les mesures potentiométriques ont été effectuées avec un pHmètre Radiometer 4 (électrode de verre G 202 B thermostatée à $25 \pm 0{,}01$°C), les mesures spectrophotométriques avec un spectrophotomètre UNICAM SP 500 thermostaté à 24 ± 1°C.

Méthode potentiométrique. — Nous avons tout d'abord recherché le domaine de concentrations d'acide perchlorique dans le perchlorate de sodium (concentration globale : 6 M) pour lequel la loi de Nernst est vérifiée (1 mV près). Les différents essais ont montré que la concentration de l'acide perchlorique doit être inférieure à 0,7 M (*fig.* 1).

Les f. é. m. obtenues par dilution du mélange acide perchlorique-perchlorate de sodium avec une solution de nitrate de sodium 6 M sont inférieures aux f. é. m. obtenues par dilution avec du perchlorate de sodium pour une même concentration stœchiométrique en acide. Nous avons attribué cette différence à la formation de complexes $HNO_3 m H_2O$. En calculant les valeurs de la concentration en acide libre à l'aide de

l'équation de Nernst nous avons déterminé la constante K'. A 25°C pour $0,238 \leqq (H^+)_{st} \leqq 0,552$ M et $0,231 \leqq (NO_3^-)_{st} \leqq 2,67$ M nous avons trouvé

$$K' = 0,340;$$

à 23°C pour $0,200 \leqq (H^+)_{st} \leqq 0,546$ M et $0,546 \leqq (NO_3^-)_{st} \leqq 4,00$ M,

$$K' = 0,362.$$

Un calcul d'erreurs effectué en prenant comme erreur absolue $\Delta e = 1$ mV montre que ces constantes sont obtenues à $\pm 10\%$ près.

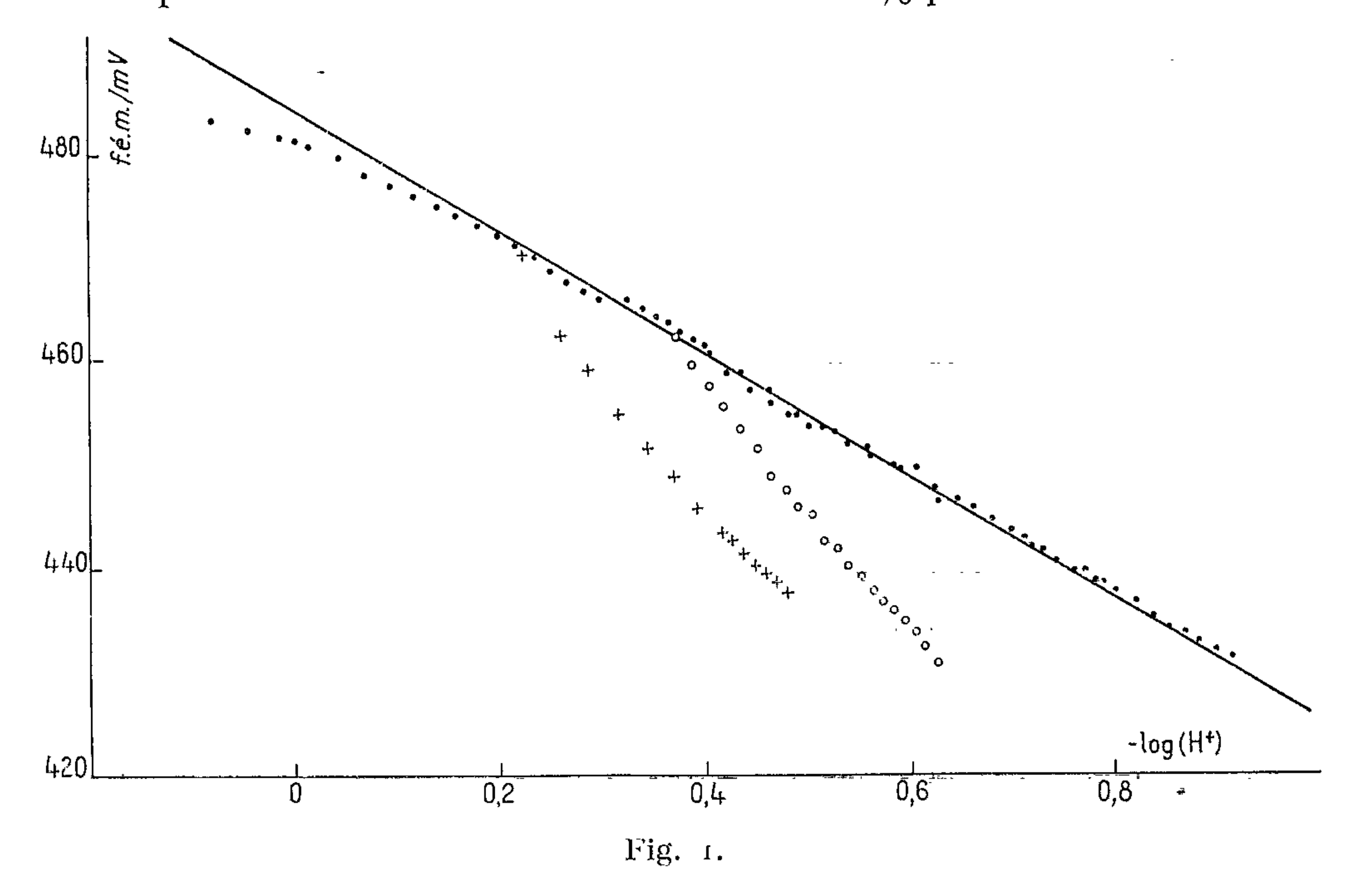


Fig. 1.

L'étude de l'équilibre (1) pour une acidité $< 0,7$ M a été faite par une *méthode spectrophotométrique*. Les solutions de nitrates présentent un maximum d'absorption dans l'ultraviolet vers 300 mμ. Nous avons vérifié que les solutions de nitrate de sodium 0,03 à 2,40 M dans le perchlorate de sodium (concentration globale : 6M) suivent la loi de Beer. Dans le tableau I nous donnons les moyennes de quelques coefficients d'extinction molaire ε_0 de ces solutions avec la précision obtenue.

TABLEAU I.

λ (mμ)	256	260	264	280	296	313	320
ε_0	1,68	1,27	1,37	3,92	6,89	3,99	1,99
$\frac{\Delta\varepsilon_0}{\varepsilon_0}$ (%)	2,3	3	3	1,6	1,3	1,3	5

L'absorption dans l'ultraviolet entre 250 et 320 mμ de solutions contenant une même concentration stœchiométrique en nitrate et des concentrations croissantes d'acide perchlorique, varie en fonction de l'acidité (*fig.* 2) et la

position du maximum se déplace vers l'ultraviolet plus lointain lorsque l'acidité augmente. En faisant varier la concentration en nitrate nous avons obtenu des spectres identiques pour des concentrations en acide différentes. Nous en avons conclu que dans le domaine de concentrations étudié il ne

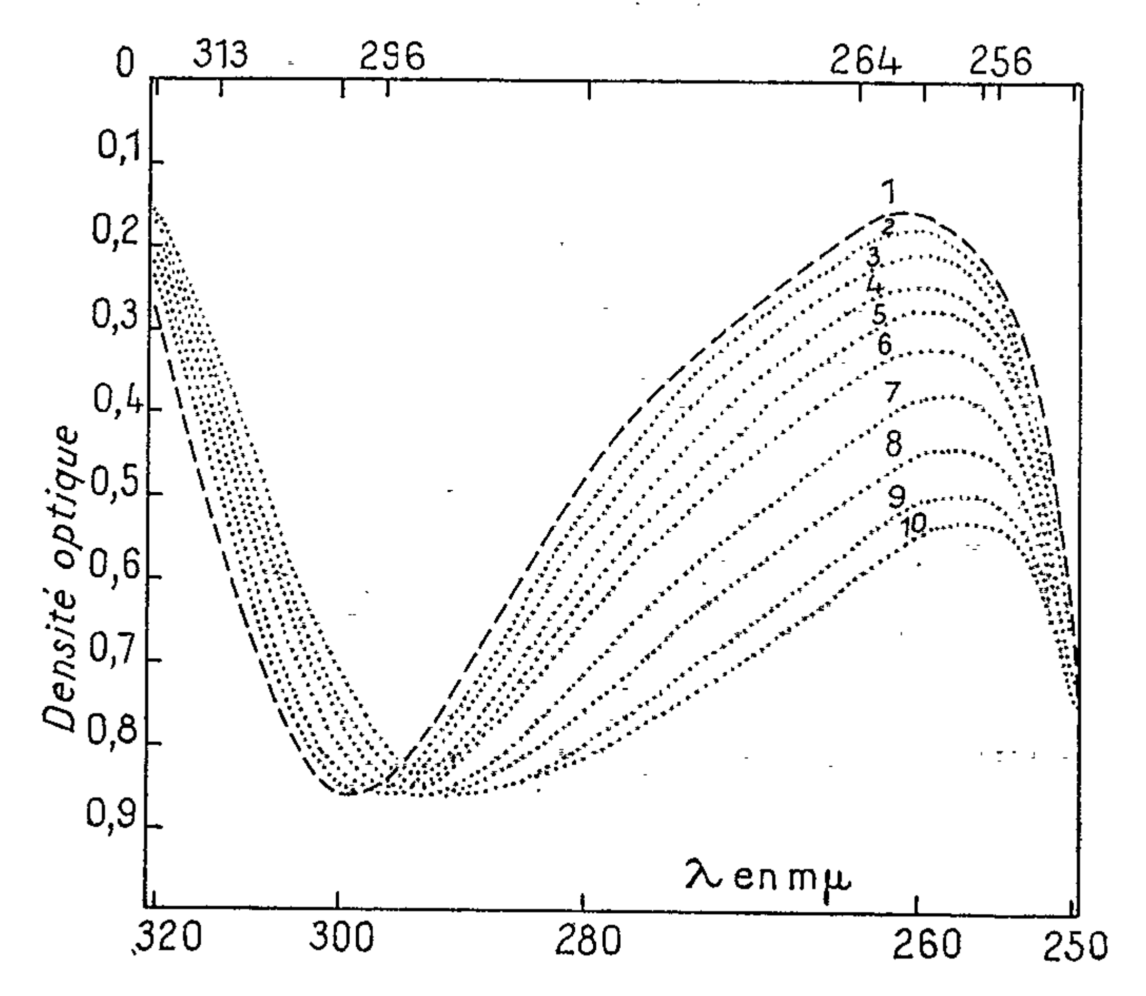


Fig. 2. — Densité optique de solutions de nitrate 0,6 M pour différentes acidités (épaisseur : 0,2 cm).

Courbe........	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$HClO_4$ (M).....	0	0,6	1,2	1,8	2,4	3,0	3,6	4,2	4,8	5,4

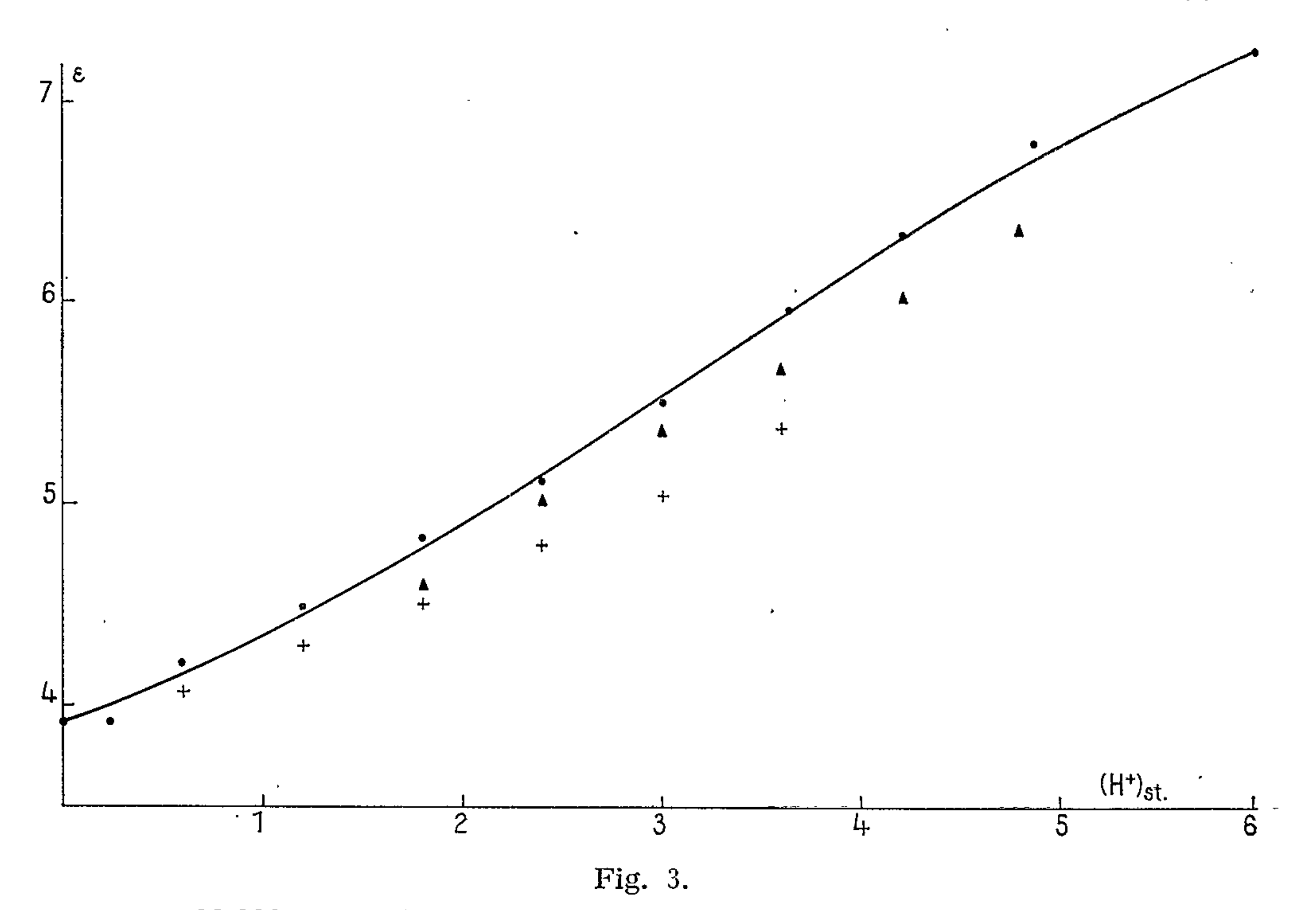


Fig. 3.

● $NaNO_3$: 0,12 M; ▲ $NaNO_3$: 1,2 M; + $NaNO_3$: 2,4 M.

se formait pas d'espèces polymérisées et nous avons déterminé la constante K' en appliquant la méthode des « solutions correspondantes » (7).

Expérimentalement la correspondance des solutions a été établie aux quatre longueurs d'onde : 256, 260, 264 et 280 mμ pour lesquelles la densité optique est très sensible à la variation d'acidité. Les équations des courbes de « référence » $\varepsilon = f(x)$, où x est la concentration stœchiométrique en acide ont été calculées par la méthode des moindres carrés. Sur la figure 3 nous avons tracé la courbe de « référence » pour 280 mμ et porté les valeurs de ε pour des solutions plus concentrées en nitrate. De nos résultats nous avons obtenu pour K' les valeurs suivantes :

TABLEAU II.

$NaNO_3$(M)	0,60	1,2	2,4
$HClO_4$(M)	1,8 à 5,4	1,2 à 4,8	0,6 à 3,6
K'	0,270 ± 0,050	0,270 ± 0,050	0,220 ± 0,030

La précision décroît lorsque l'acidité décroît, en particulier pour (H^+) inférieur à 1,2 M, l'erreur relative devient très grande.

D'après ces résultats le degré de dissociation de l'acide nitrique dans des solutions de force ionique 6 correspondrait au degré de dissociation de l'acide nitrique 10 à 12 M dont les concentrations ioniques ont été trouvées égales à environ 6 M à 25°C par des mesures d'effet Raman et R. N. M.

(*) Séance du 12 août 1963.

(1) J. CHÉDIN, *Annales de Chimie*, 2, 1937, p. 243 et nombreuses études ultérieures de différents auteurs.

(2) HOOD et REUILLY, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 127.

(3) Dans les solutions moyennement concentrées l'acide nitrique non dissocié se trouve sous forme de tri- et monohydrate [(5), (6)].

(4) ( ), concentration; *f*, coefficient d'activité.

(5) J. CHÉDIN, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 109.

(6) E. HÖGFELDT, *Acta Chim. Scand.*, 17, 1963, p. 785.

(7) J. BJERRUM, *Det. Kgl. Danske Vidensk. Selsk.*, 21, 1944, p. 1.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B., IV, Faculté des Sciences, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

ANALYSE CHIMIQUE. — *Contribution respective des phénomènes d'adsorption et de partage en chromatographie en phase gazeuse sur support d'alumine.* Note de MM. **Gérard Blandenet** et **Jacques Robin**, transmise par M. Marcel Prettre.

Le comportement de l'alumine, dont la texture est modifiée par traitement thermique, est étudié en chromatographie gazeuse d'adsorption et de partage. La comparaison des résultats permet de distinguer la part prise en chromatographie gaz-liquide par les phénomènes d'adsorption.

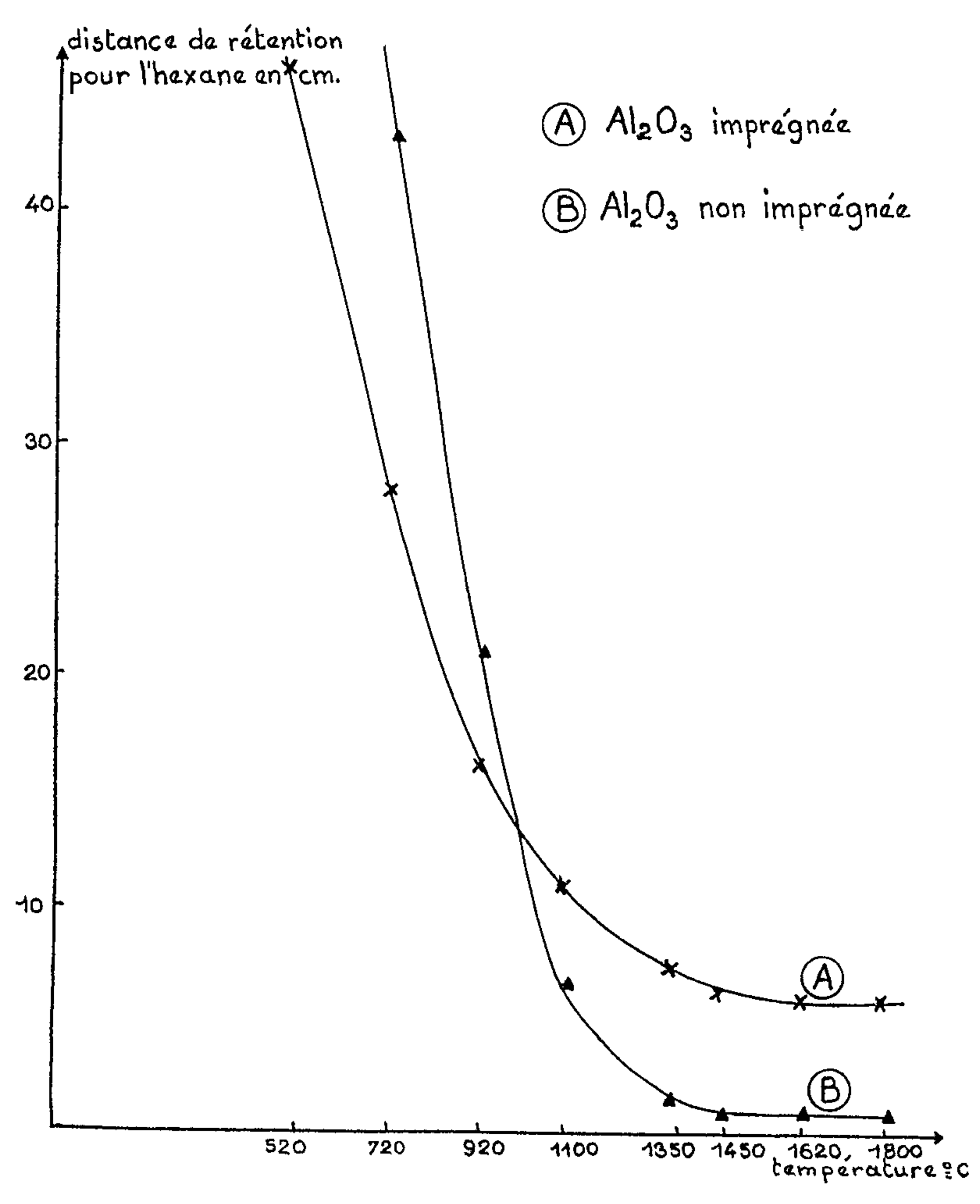
Les supports utilisables en chromatographie de partage gaz-liquide sont généralement des solides présentant une certaine porosité afin de permettre la rétention de la phase liquide stationnaire. Mais si l'on veut conserver à la chromatographie gazeuse la simplicité des phénomènes de partage, caractérisés par des isothermes généralement linéaires ([1]) et des pics symétriques, il est nécessaire d'éviter tout phénomène parasite d'adsorption entre les composants du mélange vaporisé à séparer et le support. Afin de préciser l'influence de la texture nous avons fait appel à un adsorbant bien connu, l'alumine activée que certains chercheurs ont déjà essayé d'utiliser après divers traitements [([2]), ([3])] soit en chromatographie gaz-solide, soit après imprégnation.

Nous avons employé deux alumines activées A et S de la Société Péchiney - Saint-Gobain, dont nous n'avons retenu que les fractions comprises entre les tamis d'ouverture de maille 0,250 et 0,315 mm. Avant nos essais chromatographiques, chaque échantillon était calciné de façon isotherme pendant 6 h à une température comprise entre 520 et 1450°C. Pour les températures supérieures, jusqu'à 1800°C la calcination avait lieu pendant 1 h après chauffage préalable à 1350°C pendant 6 h.

Ce traitement diminue la surface spécifique et fait grossir les pores. Nous avons déterminé la surface spécifique par adsorption d'azote à — 195°C selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller ([4]) après désorption à 300°C. Pour l'alumine A par exemple, la surface spécifique de 400 m^2/g initialement, n'est plus que de 170 m^2/g après chauffage à 520°C et 85 m^2/g à 1000°C. Le rayon de pores correspondant au maximum de porosité et le volume poreux, mesurés au porosimètre Aminco dans le domaine allant de 0,03 à 15 μ de rayons de pores, sont respectivement de 0,2 μ et 0,53 ml/g après calcination à 1350°C et de 0,4 μ et 0,1 ml/g après chauffage à 1800°C.

Nous avons constitué deux colonnes chromatographiques de 1 m de longueur et de 4 mm de diamètre intérieur, l'une avec l'alumine ainsi calcinée, l'autre avec la même alumine calcinée imprégnée d'une quantité constante (0,60 g) de squalane destiné à servir de phase stationnaire.

Selon la densité de l'alumine, ceci correspond à des taux d'imprégnation de 6,5 % (520°C) à 2,9 % (1800°C). Ces colonnes étaient alors essayées successivement dans un chromatographe travaillant avec l'hydrogène comme gaz porteur, au débit de 3 l/h et à 62°C. La séparation étudiée était celle du mélange de pentane-*n*, heptane-*n*, hexane-*n* et benzène. Les enregistrements étaient tous effectués avec la même vitesse de déroulement du papier.



Quelle que soit l'alumine de départ, nous avons observé qu'après chauffage à 520°C, l'alumine nue produit une séparation médiocre pour le pentane et l'hexane et encore moins bonne pour l'heptane et le benzène, avec une traînée importante des pics rendant cet adsorbant inutilisable dans la pratique. Par contre, l'alumine imprégnée, conduit à une séparation acceptable, quoique les pics ne soient pas exempts de traînée. Dans les deux cas, les distances de rétention sont très longues, mais nettement plus faibles avec l'alumine imprégnée qu'avec l'alumine nue.

Si l'on travaille sur l'alumine chauffée à plus haute température, on constate que les distances de rétention diminuent et que les pics obtenus

deviennent de plus en plus symétriques. Ceci rend possible une chromatographie d'adsorption sur l'alumine nue après calcination entre 1100 et 1350°C, avec des efficacités variant de 1000 à 450 plateaux théoriques respectivement. Le traitement thermique améliore donc pour les hydrocarbures étudiés la qualité de l'adsorbant de même qu'il améliorait celle des supports en chromatographie gazeuse de partage ([5]). Mais plus l'alumine a été chauffée, moins bonne est la séparation et à 1800°C on n'observe plus qu'un seul pic composite.

Avec l'alumine imprégnée, la séparation est excellente après chauffage à une température comprise entre 1100 et 1620°C, l'efficacité déterminée pour l'hexane étant de l'ordre de 1000 plateaux théoriques. Toutefois, après chauffage à 1800°C, l'efficacité tombe à une centaine de plateaux théoriques.

La figure 1 donne la variation des distances de rétention mesurées pour l'hexane en fonction de la température de calcination pour l'alumine imprégnée (courbe A) et l'alumine nue (courbe B). La courbe A peut être considérée comme une résultante de l'intervention simultanée des phénomènes d'adsorption et de partage, alors que la courbe B correspond à la seule chromatographie d'adsorption. L'adsorption cesse pratiquement de se manifester dans le cas de l'alumine calcinée à haute température. C'est alors seulement qu'on réalise avec l'alumine imprégnée une vraie chromatographie de partage. L'imprégnation de l'alumine chauffée plus modérément diminue la contribution des phénomènes d'adsorption et ceci se traduit par une diminution des distances de rétention d'autant plus importante que la calcination a été opérée à plus basse température.

Sur ces mêmes supports imprégnés après calcination, nous avons essayé de séparer des mélanges d'alcools ou d'amines. Ces composés polaires sont fortement adsorbés après chauffage aux faibles températures. Les pics traînent de moins en moins et la séparation s'améliore quand la température de traitement croît sans cependant permettre une séparation satisfaisante. Ceci peut s'interpréter par le fait que même à 1800°C le rayon de pores correspondant au maximum de porosité est inférieur à celui des bons supports étudiés précédemment ([5]).

([1]) A. I. M. KEULEMANS, *Gas Chromatography*, Reinhold Publ. Co., 2nd ed., 1960.
([2]) C. G. SCOTT et D. A. ROWELL, *Nature*, 187, 1960, p. 143-144.
([3]) I. HALASZ et E. E. WEGNER, *Z. anal. Chem.*, 181, 1961, p. 382-383; *Nature*, 189, 1961, p. 570-571; *Brennstoff Chem.*, 42, 1961, p. 261-267.
([4]) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.
([5]) J. ROBIN et G. BLANDENET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1113.

(*Institut National des Sciences appliquées,
Service de Chimie industrielle,
20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la polycondensation du dichlorure d'éthylphosphoryle et de l'éthylène-glycol.* Note de M. **Théophile Yvernault** et Mlle **Odette Guilloton**, présentée par M. Georges Champetier.

On a vérifié expérimentalement que du chlorure d'éthyle est éliminé en même temps que l'acide chlorhydrique, à raison de 1 mole environ du premier pour 2 moles du second, avec fixation d'hydroxyle sur le phosphore. Il reste dans le produit de condensation environ 5 % du chlore initial. Ce chlore restant semble fortement lié.

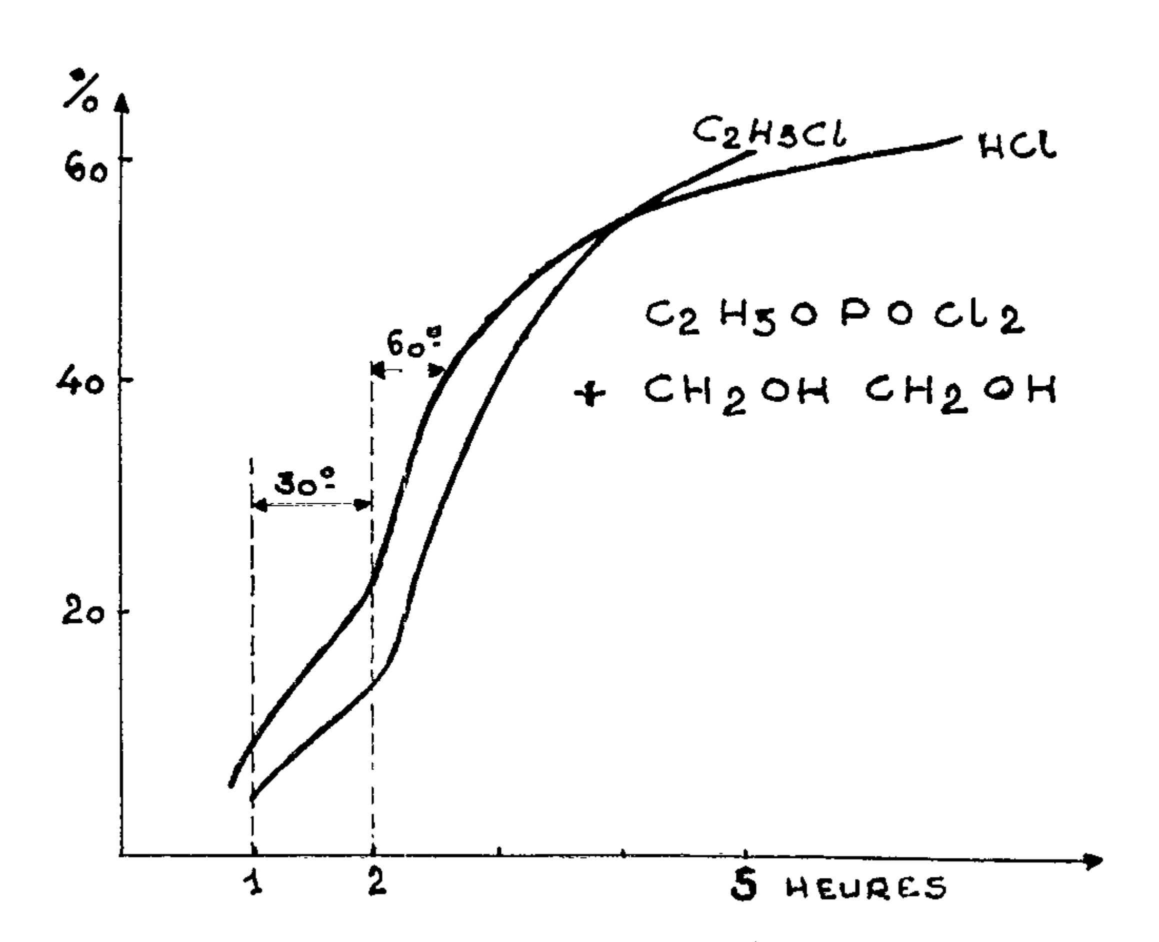
La polycondensation en masse du dichlorure d'éthylphosphoryle et de l'éthylène-glycol a été étudiée par MM. J.-P. Vives, J. Navech et J. Petit [1]. Ils ont obtenu, après fractionnement, un polymère de masse moléculaire voisine de 8 000 et dans lequel des radicaux OH et OC_2H_5 se trouvent fixés sur les atomes de phosphore, ce qui les a amenés à admettre que HCl formé clive la liaison $P—OC_2H_5$ pour donner une fonction acide phosphorique et du chlorure d'éthyle.

Nous avons repris cette polycondensation en masse, plus favorable à la formation de polymères que la polycondensation en présence de solvants [2] mais en opérant à une température qui ne dépasse pas 60°C pour éviter les réactions parasites. D'autre part, nous avons contrôlé le dégagement des produits gazeux pour suivre la marche de la polycondensation.

Technique de condensation. — Le dichlorure d'éthylphosphoryle est purifié par distillation sous pression réduite. Les deux réactifs sont mélangés, en quantités stœchiométriques, au début de l'opération. On opère sur 0,4 mole de chaque produit. La réaction est exothermique et le dégagement d'acide chlorhydrique est très rapide au début. Aussi le mélange est-il effectué à — 40°C, puis placé sous forte agitation dans un thermostat dont la température est élevée par paliers à 60°C. L'avancement de la réaction est suivi par dosage de l'acide chlorhydrique libéré qui est entraîné par un courant d'azote sec. Un réfrigérant ascendant surmontant le flacon de réaction condense le glycol entraîné. Nous avons vérifié que, conformément à l'hypothèse de MM. J.-P. Vives, J. Navech et J. Petit, il se dégage en même temps du chlorure d'éthyle, qui a été recueilli dans l'acétone à — 40°C ou sur du charbon activé. Les dégagements de HCl et de C_2H_5Cl en fonction du temps sont indiqués sur le graphique : le pointillé marque le moment où les températures de 30 et 60°C ont été atteintes. A chaque instant il s'est dégagé sensiblement deux fois plus de moles de HCl que de C_2H_5Cl, sauf au début. La réaction est arrêtée au bout de 24 h.

Analyse et structure du produit obtenu. — La substance est transparente et très visqueuse. Conservée à la température ambiante et à l'abri de l'humidité elle n'évolue apparemment plus, mais elle est décomposée par l'humidité atmosphérique. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther, l'acétone, le benzène, l'acide acétique et le chloroforme.

Les résultats des analyses varient légèrement d'un cas à l'autre. Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes. La substance ne contient plus de chlore ionique.



Gaz recueillis au cours de la polycondensation.

La quantité de HCl recueillie est supérieure à celle, 45 %, annoncée par les auteurs. Nous avons effectivement observé un dégagement de 62 % de HCl par rapport au chlore total et 62,5 % de C_2H_5Cl par rapport aux radicaux C_2H_5, correspondant à 31,2 % du Cl total.

Le dosage du chlore après fusion alcaline donne 1 Cl pour 12 P en moyenne. Les bilans en masse totale et en chlore confirment ces résultats.

Le dosage acidimétrique en milieu aqueux fait apparaître deux acidités, dont les pK ont pour valeurs environ 1,9 et 6,5. L'acidité forte, attribuable à un premier OH fixé sur P, correspond à un rapport OH/P = 0,65, il y a donc en moyenne 2 OH forts pour 3 P. On trouve d'autre part une acidité faible pour 7 P, cette dernière étant attribuable, comme l'admettent les auteurs, à un deuxième OH terminal.

Nature de l'enchaînement. — Ces résultats permettent de confirmer l'hypothèse de MM. J.-P. Vives, J. Navech et J. Petit [1] selon laquelle l'acide chlorhydrique agit sur les liaisons esters, mais ils font apparaître une substitution plus poussée.

La présence de deux acidités fortes pour 3 P suppose un dégagement de chlorure d'éthyle de 2/3 également : c'est approximativement la quantité recueillie, ce qui suggère le motif élémentaire suivant :

$$\left[-CH_2-O-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}}-OCH_2-CH_2O-\underset{\underset{OC_2H_5}{|}}{\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}}-OCH_2-CH_2O-\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{O}{\uparrow}}{P}}-OCH_2-\right]+2C_2H_5Cl$$

si l'on admet que les réactifs se sont essentiellement condensés en polymères linéaires, ce qui paraît vraisemblable dans ces conditions. Toutefois on n'explique pas ainsi que, pour la totalité des OH, OH/P = 0,79. Une autre réaction dont la nature n'a pas encore été précisée semble donc intervenir.

La masse moléculaire moyenne en nombre du polymère non fractionné serait de l'ordre de 2 000 si toutes les molécules étaient terminées uniquement par des acidités faibles. Mais certaines doivent être terminées par des OH forts seuls, d'autres par des Cl ou peut-être même par des fonctions alcools, ce qui abaisse cette masse moléculaire moyenne.

Du fait que la formation d'acidités phosphoriques et la polycondensation ont lieu simultanément dès le début, il semble difficile d'obtenir ainsi des polymères qui ne soient pas fortement polyélectrolytes.

(1) J.-P. Vives, J. Navech et J. Petit, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 922.

(2) Mlle M.-T. Boisdon, MM. A. Munoz et J.-P. Vives, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1570.

(*Laboratoires de Chimie de la Faculté des Sciences de Poitiers et du C. S. U. de Limoges.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la polycondensation de l'acide orthophosphorique et du carbonate cyclique d'éthylène-glycol.* Note de MM. **Aurelio Munoz**, **Jean-Pierre Vives** et **Jean Petit**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de l'acide orthophosphorique sur le carbonate cyclique d'éthylène-glycol, conduit à la formation de polymères de la forme

$$\left[\begin{array}{l} -\mathrm{P(O)}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{O}- \\ \quad | \\ \quad \mathrm{OH} \end{array} \right]_n$$

Le dosage des groupements terminaux a permis de fixer la masse moléculaire moyenne aux environs de 1000.

Il nous a paru intéressant de mettre à profit la réactivité du carbonate d'éthylène-glycol :

$$\begin{array}{l} \mathrm{CH_2-O} \\ \ | \qquad\quad \rangle \mathrm{C{=}O} \\ \mathrm{CH_2-O} \end{array}$$

pour essayer d'obtenir des polyesters phosphoriques en le condensant avec l'acide orthophosphorique, d'après la réaction possible

$$n\text{-}\mathrm{CH_2{-}CH_2}\ (\mathrm{O{-}C({=}O){-}O}) + n\text{-}\mathrm{HO{-}P({=}O)(OH){-}OH} \rightarrow \left[-\mathrm{O{-}P({=}O)(OH){-}OCH_2CH_2}- \right]_n + n\text{-}\mathrm{CO_2} + n\text{-}\mathrm{OH_2}$$

33,2 g d'acide orthophosphorique à 85 % et 26,4 g de carbonate d'éthyle-glycol sont mélangés : le carbonate se dissout dans l'acide et la solution obtenue est portée à 90° sous le vide de la trompe à eau. Une effervescence se manifeste dans le milieu réactionnel et le gaz qui se dégage trouble l'eau de baryte.

La perte de poids correspondant à la réaction totale citée est de 23,78 g. Cette valeur est pratiquement atteinte au bout de 168 h (23,2 g). Passé ce temps, le mélange réactionnel est porté à 100° sous 1 mm de mercure pendant 8 h. Aucune perte de poids supplémentaire n'étant enregistrée, la réaction a été considérée comme terminée. On obtient une gelée transparente et compacte dont le chromatogramme bidimensionnel sur papier comporte deux taches, dont l'une à l'état de traces, attribuables à des composés phosphorés acides (1). Un dosage potentiométrique met en évidence deux acidités : la première de pK 2,2 correspond à 12,11 % de groupements OH; la seconde de pK 4,6 correspond à 6,64 des mêmes groupements.

Fractionnement du produit brut. — La masse brute a été dissoute dans le méthanol et précipitée par l'éther ajouté goutte à goutte. Cette opération a été répétée autant de fois qu'il a été nécessaire, sur la partie soluble, pour

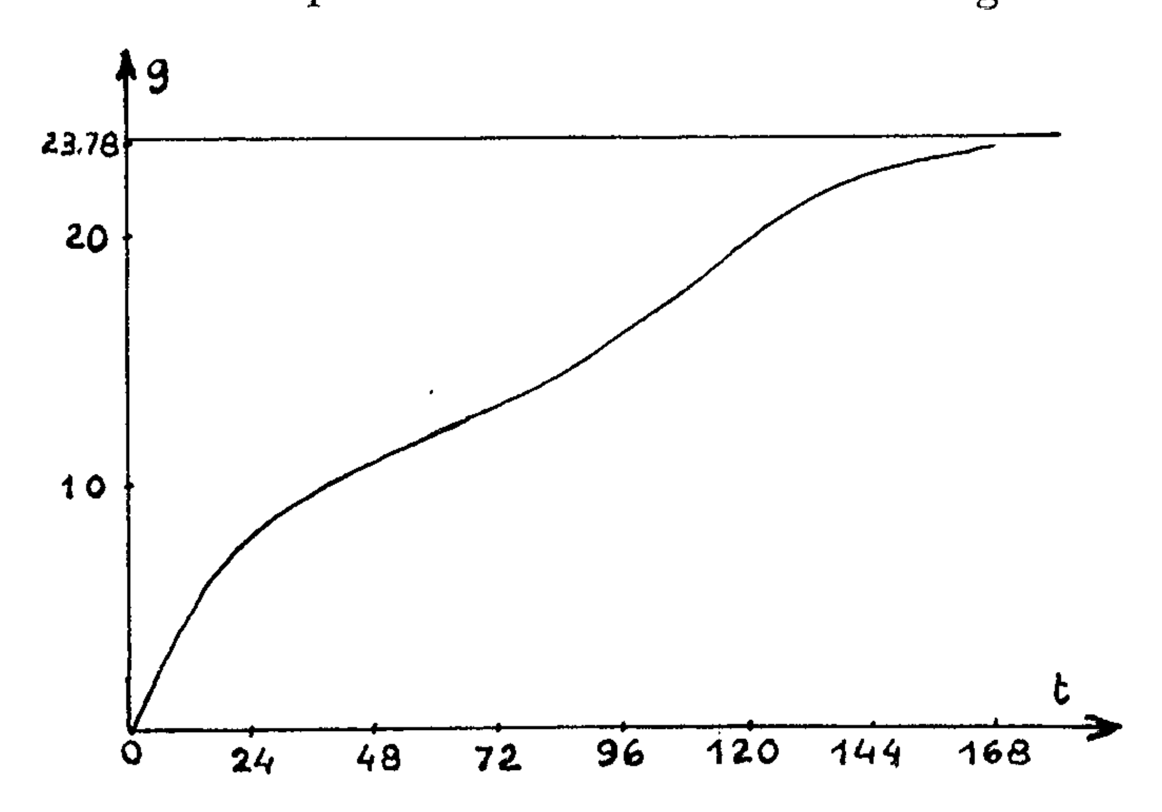
obtenir des résultats analytiques constants : (%), P 23,7; C 19,76; H 4,03; acidités : pK 2,2, 11,12 % de groupements OH; pK 4,6, 4,05 % de groupements OH.

Le motif moyen compatible avec ces résultats est

$$\left[\begin{array}{l}-\mathrm{P(O)OCH_2CH_2O}-\\ \quad\,|\\ \quad\mathrm{OH}\end{array}\right]$$

Calculés (%) : P 25; C 19,35; H 4,03; OH 13,71.

Les phosphates éliminés dans les fractions solubles présentent deux acidités importantes indiquant des molécules à faible degré de condensation.



Étude des groupements terminaux et déterminations de la masse moléculaire moyenne. — L'écart observé entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, s'explique par l'influence des groupements terminaux. Si les chaînes sont courtes, l'introduction de ces groupements apporte des variations sensibles dans la composition centésimale du polymère.

Il est logique de penser que les chaînes soient initiées par un groupement

$$\begin{array}{c}\quad\mathrm{O}\\ \quad\nearrow\\ \mathrm{HO-P-}\\ |\\ \mathrm{OH}\end{array}$$

et terminées par un groupement

$$\begin{array}{l}-\mathrm{OCH_2CH_2O-C-OH.}\\ \qquad\qquad\quad\;\, \|\\ \qquad\qquad\quad\;\,\mathrm{O}\end{array}$$

La seconde acidité peut être attribuée à la somme des acidités terminales soit phosphorique soit carboxylique. Nous avons pu doser l'acidité carboxylique par évaluation du gaz carbonique dégagé après hydrolyse du polymère (4,26 % de CO_2). Le pourcentage de cette acidité représente 1,64% de groupements OH, valeur correspondant à une masse moléculaire moyenne 1035. Celle-ci peut être également déterminée d'après la valeur

totale de l'acidité des groupes terminaux obtenue par dosage potentiométrique : elle représente 4,05 % de groupements OH. La masse moléculaire déterminée ainsi a pour valeur : 840. Une formule moyenne peut être attribuée au polymère

$$H\left[\begin{matrix}O-P-OCH_2CH_2-\\ \quad\,\, O \quad OH\end{matrix}\right]_7-\begin{matrix}O-P-OCH_2CH_2O-C-OH\\ \quad\,\, O \quad OH \qquad\qquad\quad \overset{\|}{O}\end{matrix}$$

Les pourcentages calculés sont : (%), P 23,52; C 19,35; H 3,98; 1re acidité : 12,9; 2e acidité : 3,22; CO_2 = 4,17.

Il existe un écart assez important entre les taux d'acidités et de carbone calculés et les valeurs expérimentales correspondantes.

Une explication peut résulter de la technique utilisée pour débarrasser le polymère des dernières traces de solvant : il est probable que dans les conditions expérimentales précédemment décrites, une déshydratation interne ait lieu entre un groupement acide phosphorique subterminal et un groupement acide carboxylique terminal voisin, pour donner naissance à un hétérocycle suivant la réaction

$$H\left[\begin{matrix}O-P(O)-CH_2-CH_2-\\ \;\;|\\ \;\;OH\end{matrix}\right]_7-\begin{matrix}OP(O)\!\!\diagup^{O-CH_2\diagdown}\quad CH_2\\ |\qquad\qquad\quad |\\ OH \qquad\qquad O\\ \qquad\qquad HOC\diagup\\ \qquad\qquad \overset{\|}{O}\end{matrix}$$

$$\downarrow$$

$$H[O-P(O)-CH_2-CH_2-]_7-O-\begin{matrix}P(O)\diagup^{O-CH_2\diagdown}\;CH_2\\ |\qquad\qquad\quad |\\ O \qquad\qquad O\\ \diagdown\quad C \quad\diagup\\ \overset{\|}{O}\end{matrix}$$

Les pourcentages calculés pour cette dernière formule sont en meilleur accord avec les nombres expérimentaux :

Calculés (%) : P 23,93; C 19,69; H 3,86; OH 11,49; CO_2 4,24.

Trouvés (%) : P 23,7 ; C 19,76; H 4,03; OH 11,12; CO_2 4,26.

De nombreux phosphates d'acyle sont décrits dans la littérature, notamment

$$CH_3CO-\overset{\overset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad (^2).$$

La vie moyenne d'un tel phosphate est de 3 h en solution aqueuse à pH 7,4, ce qui suppose pour la liaison $P-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$ une certaine stabilité.

Il est logique de penser que l'hétérocycle précédemment décrit puisse se cliver au contact, plus ou moins prolongé de l'eau, suivant l'un des deux modes possibles :

$$
-\mathrm{P(O)}\begin{cases}\mathrm{O-CH_2} \diagdown \\ \qquad\qquad\quad \mathrm{CH_2} \\ \mathrm{O-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-O} \diagup\end{cases} + \mathrm{OH_2} \rightarrow \mathrm{P(O)}\begin{cases}\mathrm{OCH_2CH_2OH} \\ \mathrm{O-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-OH}\end{cases} + \mathrm{OH_2}
$$

$$
\rightarrow \mathrm{P(O)}\begin{cases}\mathrm{OCH_2CH_2OH} \\ \mathrm{OH}\end{cases} + \mathrm{CO_3H_2}
$$

ou bien

$$
-\mathrm{P(O)}\begin{cases}\mathrm{O-CH_2} \diagdown \\ \qquad\qquad\quad \mathrm{CH_2} \\ \mathrm{O-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-O} \diagup\end{cases} + \mathrm{OH_2} \rightarrow \mathrm{P(O)}\begin{cases}\mathrm{OCH_2CH_2O\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH} \\ \mathrm{OH}\end{cases}
$$

Dans l'une ou l'autre des deux hypothèses, le calcul des taux d'acidité d'après un dosage potentiométrique perd sa signification et ne peut être considéré qu'à titre indicatif.

(1) A. MUNOZ et J.-P. VIVES, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4017.
(2) G. M. KOSOLAPOFF, *Organophosphorus Compounds*, Wiley, New-York, 1950.

(*Laboratoire de Chimie-Agrégation,*
Faculté des Sciences de Toulouse
et *Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,*
Bellevue, Seine-et-Oise.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur un nouvel exemple de transposition électrophile au cours de la déshydratation du méthyl-5 hexanediol-2.4 par l'acide p-toluènesulfonique.* Note de M. **Pierre Maroni**, Mme **Yvette Maroni-Barnaud** et M. **Louis Cazaux**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le produit principal de la réaction est le triméthyl-2.2.5 tétrahydrofuranne dont la formation peut s'expliquer par protonation du glycol sur l'hydroxyle en 4. Le carbocation intermédiaire se transpose par migration d'ion hydrure en un carbocation tertiaire plus stable, qui conduit, par élimination d'un proton de l'hydroxyle restant, au tétrahydrofuranne, avec un rendement de 56 %.

Les recherches que nous avons effectuées précédemment sur les déshydratations catalytiques en phase liquide du pentanediol-2.4 [(1), (2)], et du méthyl-2 pentanediol-2.4 [(3), (4)] ont montré que les produits de la réaction sont constitués par un mélange d'hydrocarbures diéniques, d'alcool β-éthylénique et d'un ou plusieurs dioxannes-1.3.

Avec le méthyl-5 hexanediol-2.4 :

$$CH_3-CHOH-CH_2-CHOH-CH(CH_3)_2 \quad \text{(I)}$$

la déshydratation, en présence d'acide *p*-toluènesulfonique, s'oriente de façon toute différente :

a. Les divers composés précédents ne se forment plus qu'en faibles quantités :

— 9 % de diènes dont deux isomères conjugués (le méthyl-5 hexadiène-1.3 et le méthyl-2 hexadiène-2.4) et un ou plusieurs isomères non conjugués;

— 4,5 % de méthyl-5 hexène-1 ol-4 : $CH_2=CH-CH_2-CHOH-CH(CH_3)_2$;

— environ 1 % d'isopropyl-4 diméthyl-2.6 dioxanne-1.3 :

```
H3C\      /\      /CH(CH3)2
    \    /  \    /
     |        |
     O        O
      \      /
       \    /
         |
        CH3
```

constitué par un mélange de deux isomères de configuration du même type que ceux que nous avons isolés à partir du pentanediol-2.4 (1).

b. Le produit principal est un hétérocycle oxygéné, le triméthyl-2.2.5 tétrahydrofuranne (III), qui se forme avec un rendement de 56 % par rapport au glycol (I) :

```
         H2C————CH2
          |       |   /CH3
H3C—HC    |       C<
        \   O   /   \CH3
```

(III)

É_{10} 24-25°, d_4^{25} 0,807, n_D^{25} 1,4061; R. M. calculée, 33,97; observée, 34,71. Analyse : $C_7H_{14}O$, calculé %, C 73,63; H 12,36; trouvé %, C 73,48; H 12,56.

Le même corps avait été préparé auparavant [(⁵), (⁶)], en déshydratant par H_2SO_4 ou p-CH_3—C_6H_4—SO_3H, un γ-diol : le méthyl-2 hexanediol-2.5 :

$$CH_3-CHOH-CH_2-CH_2-COH(CH_3)_2$$
(II)

obtenu par action de l'iodure de méthylmagnésium sur la γ-valérolactone.

Nous avons reproduit cette synthèse qui nous a fourni, par rapport à (II), 60 % de tétrahydrofuranne (III). L'échantillon a des constantes voisines de celles du précédent : É_{100} 40°, d_4^{25} 0,810, n_D^{25} 1,4030; R. M. calculée, 33,97; observée, 34,34. Analyse : $C_7H_{14}O$, calculé %, C 73,63; H 12,36; trouvé %, C 73,78; H 12,31.

Les spectres infrarouges sont superposables et les temps de rétention chromatographique égaux.

Sous l'influence de l'acide *p*-toluènesulfonique, le β-glycol (I) et le γ-glycol (II), conduisent donc, avec des rendements comparables, au triméthyl-2.2.5 tétrahydrofuranne. Si ce dernier semble le produit normal de déshydratation intramoléculaire du γ-diol, sa formation à partir du méthyl-5 hexanediol-2.4 ne paraît pouvoir s'expliquer que par un phénomène de transposition électrophile, comportant le réarrangement du carbocation intermédiaire par migration d'ion hydrure.

Les différentes étapes de ce mécanisme seraient les suivantes : le méthyl-5 hexanediol-2.4, en milieu acide, fixe un proton sur l'un ou l'autre de ses groupes hydroxyles et donne naissance à des ions oxoniums très fragiles, qui perdent instantanément 1 mol. d'eau et forment les carbocations correspondants :

1° L'attaque sur l'oxygène de l'hydroxyle en 2 conduit directement au méthyl-5 hexène-1 ol-4 que nous avons caractérisé en faible quantité :

$$CH_3-CH(-\overline{O}-H)-CH_2-CHOH-CH(CH_3)_2 + H^{\oplus} \longrightarrow CH_3-CH(-O^{\oplus}H_2)-CH_2-CHOH-CH(CH_3)_2$$

$$\longrightarrow \overset{(H^+)}{C}H_2-\overset{\oplus}{C}H-CH_2-CHOH-CH(CH_3)_2 \quad \text{(A)}$$

$$\longrightarrow CH_2=CH-CH_2-CHOH-CH(CH_3)_2 + H^{\oplus}$$

En effet, le carbocation (A) se stabilise par perte d'un proton et l'hydrogène porté par le groupe méthyle terminal étant ici le plus mobile, il paraît normal qu'on obtienne l'alcool vinylique.

2° L'attaque sur l'oxygène de l'hydroxyle en 4, qui doit se produire plus facilement que la précédente par suite de l'effet inducteur + I du radical

isopropyle, donne lieu au phénomène de transposition qu'on peut schématiser en trois stades.

Formation du carbocation :

$$CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}\underset{\underset{\overset{|}{H}}{|\overline{O}|\leftarrow H^{\oplus}}}{CH}{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}{-}CH_3 \longrightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}\underset{\underset{\underset{H}{|}}{H{-}O^{\oplus}}}{CH}{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}{-}CH_3$$

$$\longrightarrow CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{CH}{-}\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \qquad (B)$$

Transposition. — Le carbocation secondaire (B) a normalement tendance à se réarranger en un carbocation tertiaire, plus stable, (C), la charge $\oplus$ attaquant le doublet de la liaison C—H voisine, ce qui entraîne la migration de l'ion hydrure :

$$\underset{(B)}{CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{CH}{-}\overset{H}{\overset{|}{\underset{\underset{CH_3}{\uparrow}}{C}}}\leftarrow CH_3} \rightarrow \underset{(C)}{CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}\overset{H}{\overset{|}{CH}}{-}\overset{\oplus}{\underset{\underset{CH_3}{\uparrow}}{C}}\leftarrow CH_3}$$

Le carbocation (C), stabilisé par l'effet inducteur des deux groupes méthyles, n'est autre que celui qui se forme directement par protonation de la fonction alcool tertiaire du méthyl-2 hexanediol-2.5;

$$CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{OH}{\overset{|}{\underset{\underset{CH_3}{\uparrow}}{C}}}\leftarrow CH_3 \xrightarrow[+H^{\oplus}]{} \underset{(C)}{CH_3{-}CHOH{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{\oplus}{\underset{\underset{CH_3}{\uparrow}}{C}}\leftarrow CH_3} + H_2O$$

Il paraît alors normal que les glycols (I) et (II) conduisent au même tétrahydrofuranne, le second directement et le premier après transposition.

Cyclisation. — La formation finale du cycle furannique s'explique aisément par le départ du proton issu de l'hydroxyle restant :

$$\underset{(C)}{\begin{array}{c} CH_2{-}CH_2 \\ H_3C{-}HC \quad \overset{\oplus}{C}(CH_3)_2 \\ |\overline{O}|{-}H \end{array}} \xrightarrow[-H^{\oplus}]{} \underset{(III)}{\begin{array}{c} CH_2{-}CH_2 \\ H_3C{-}HC \quad C(CH_3)_2 \\ O \end{array}}$$

Les résultats ainsi obtenus dans la déshydratation acide du méthyl-5 hexanediol-2.4 et ceux que nous avons déjà rapportés pour le penta-

nediol-2.4, mettent bien en évidence l'influence déterminante de la structure du glycol sur l'orientation de la réaction : le remplacement d'un radical méthyle par un isopropyle suffit pour la modifier complètement.

(1) P. Maroni, Y. Maroni-Barnaud et L. Cazaux, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1715.
(2) L. Cazaux, *Doctorat de spécialité*, Toulouse, 1963.
(3) P. Maroni, Y. Maroni-Barnaud et J. Prieto, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2170.
(4) J. Prieto, *Doctorat de spécialité*, Toulouse, 1961.
(5) S. Lusanitch, *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 392.
(6) H. E. de la Mare et F. F. Rust, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 2691.

(*Faculté des Sciences de Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et l'hydrolyse de quelques α, β-dicyanopropanoates d'éthyle et de méthyle α, β, β-trisubstitués à deux carbones asymétriques.* Note de MM. **André Foucaud** et **Georges Morel**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'alcoylation d'un ester α, β-dicyanopropanoïque β, β-disubstitué, dont l'un des substituants est C_6H_5 ou $C_6H_5—CH_2$, conduit à un seul des deux esters diastéréo-isomères prévisibles. L'hydrolyse ménagée des esters α, β-dicyanopropanoïques α, β, β-trisubstitués ainsi préparés permet d'isoler les acides-dinitriles correspondants, qui sont ensuite décarboxylés en dinitriles succiniques α, α, α'-trisubstitués.

L'addition de HCN sur les esters (I) permet d'isoler seulement l'un des deux diastéréoisomères (II) possibles. Cependant, il a été signalé ([1]) que l'alcoylation de l'un de ces esters (II, R = CH_3, R' = C_2H_5) conduisait aux deux esters diastéréoisomères correspondants (III, R = CH_3, R' = C_2H_5, R'' = $C_6H_5.CH_2$).

$$\mathrm{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}C\!\!<\!\begin{matrix}CN\\CO_2R'\end{matrix}}\quad\text{(I)}\qquad \mathrm{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\underset{CN}{C}—\underset{CO_2R'}{CH}—CN}\quad\text{(II)}\qquad \mathrm{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\underset{CN}{C}—\underset{CO_2R'}{C}\!\!<\!\begin{matrix}R''\\CN\end{matrix}}\quad\text{(III)}$$

Nous avons obtenu un résultat tout différent en traitant successivement les esters (I, R = C_6H_5 ou $C_6H_5.CH_2$, R' = C_2H_5 ou CH_3) par KCN puis par un halogénure d'alcoyle R''X : un seul des deux esters-dinitriles diastéréoisomères (III) possibles prend naissance. Ce même ester (III) peut être aussi préparé en sodant l'ester (II) correspondant et en traitant le dérivé sodé obtenu par l'halogénure d'alcoyle R'' X. Ceci nous conduit à penser que, dans les cas envisagés, l'importante différence de grosseur entre les radicaux R et R' peut orienter l'alcoylation de façon à ne permettre la formation que d'un seul diastéréoisomère.

Il n'est pas possible d'obtenir les acides-dinitriles (IV, R'' = H) formés intermédiairement lors de la saponification ménagée des esters (II), car ces acides se cyclisent spontanément en cyano-3 pyrrolidione-2.5 (VI) ([2]). Par contre, il nous a été possible d'isoler les acides (IV) correspondants (tableau I) en saponifiant, à froid, les esters (III) à l'aide d'une solution hydroalcoolique de soude normale (Rdt 75 à 90 %). Ces acides se distinguent des pyrrolidiones isomères (VI) par les propiétés suivantes :

$$\mathrm{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\underset{CN}{C}—\underset{CO_2H}{C}\!\!<\!\begin{matrix}R''\\CN\end{matrix}}\quad\text{(IV)}\qquad \mathrm{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\underset{CN}{C}—\underset{CN}{CH}.R''}\quad\text{(V)}\qquad \mathrm{\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\underset{CO}{C}—\underset{CO}{CH}.CN}\;\;(\text{CO, CO liés par NH})\quad\text{(VI)}$$

1° Ils se décarboxylent, soit en solution basique à froid, soit par chauffage, en donnant le dinitrile succinique α, α, α'-trisubstitué correspondant (V). Lorsque $R = C_6H_5$, $R' = C_2H_5$, $R'' = C_6H_5.CH_2$, les deux dinitriles diastéréoisomères correspondants ont pu être obtenus (tableau I).

TABLEAU I.

R..............	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$
R'..............	C_2H_5	C_2H_5	CH_3	CH_3
R''..............	CH_3	$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH_2$
Esters (III)..........	$C_{16}H_{18}N_2O_2$	$C_{22}H_{22}N_2O_2$	$C_{20}H_{18}N_2O_2$	$C_{21}H_{20}N_2O_2$
F (°C)..........	90	100	172	169
Acides (IV)..........	$C_{14}H_{14}N_2O_2$, H_2O	$C_{20}H_{18}N_2O_2$	$C_{19}H_{16}N_2O_2$	$C_{20}H_{18}N_2O_2$
F (°C)..........	163	170	186	184
Dinitriles (V)........	$C_{13}H_{14}N_2$	$C_{19}H_{18}N_2$	$C_{18}H_{16}N_2$	$C_{19}H_{18}N_2$
F (°C)..........	Huile	145 et 100	146	125

2° Leur pK est de l'ordre de 2 à 2,5, c'est-à-dire beaucoup plus faible que celui des cyano-3 pyrrolidiones-2.5 (VI), dont le pK est voisin de 6 ([3]).

3° L'examen de leur spectre infrarouge confirme la présence d'un groupement carboxylique : en solution dans le tétrachlorure de carbone, on observe une bande fine, à 3 500 cm^{-1} (vibration de valence du groupement OH non associé), accompagnée d'une bande large, centrée vers 2 950 cm^{-1} (OH associé). Deux autres bandes sont attribuées au groupement carbonyle associé et non associé : la première, moyenne, à 1724 cm^{-1} et la seconde, forte, à 1768 cm^{-1}.

Conclusion. — La stéréochimie de la réaction d'alcoylation des esters (II) dépend de la nature des substituants R et R'. Elle peut conduire à un seul des deux diastéréoisomères prévisibles. La saponification ménagée des α, β-dicyanopropanoates d'éthyle et de méthyle α, β, β-trisubstitués donne les acides dinitriles (IV), qui ne se cyclisent pas en pyrrolidiones, contrairement à ce qui est observé pour les acides (IV, R'' = H). L'atome d'hydrogène en α du carboxyle joue très probablement un rôle important lors de la cyclisation de ces acides.

(1) H. LE MOAL et M. MARTIN-BOUYER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 214 et 1741.
(2) F. DICKENS, L. HORTON et J. F. THORPE, *J. Chem. Soc.*, 1924, p. 1830.
(3) A. FOUCAUD et M. DUCLOS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4033.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

BIOLOGIE. — *Stabilisation prolongée de l'état larvaire chez la Fausse Teigne des Ruches,* Galleria mellonella *L.* (*Lépidoptère* pyralidæ) *sous l'action des facteurs alimentaires; établissement expérimental d'un état d'entretien.* Note de M. **Paul Allegret**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Des essais antérieurs [Allegret ([1])], ont montré qu'une simple modification du régime alimentaire, effectuée en temps opportun chez *Galleria mellonella*, permet de dissocier les mues larvaires et la métamorphose. Une alimentation pratiquement dépourvue de protides et constituée par de la cire d'abeille purifiée n'entrave pas la métamorphose si elle est offerte aux larves 48 h après l'avant-dernière mue larvaire : la chenille subit une dernière mue et effectue, en des temps normaux, ses mues nymphale et imaginale. Elle donne naissance à un adulte nain. Le même régime offert à des larves plus jeunes, c'est-à-dire soit immédiatement après l'avant-dernière mue larvaire, soit même avant cette mue, interdit au contraire la métamorphose et provoque l'apparition d'une longue survie de la chenille ainsi qu'une succession de mues larvaires. Alors que l'évolution totale d'une génération de *Galleria* s'effectue en 40 jours environ dans nos élevages (température : 30°, alimentation cire et pollen, obscurité), la survie larvaire des sujets isolés précocement et définitivement sur de la cire purifiée peut dépasser 100 jours et est accompagnée de quatre à six mues.

L'examen précis des chenilles en survie montre une grande variabilité individuelle de la répartition des mues, variabilité peu compatible avec un fonctionnement cyclique ou régulièrement répété du complexe neurohormonal responsable de la mue. Pour nombre de sujets, on constate une première mue larvaire proche du début de l'isolement, puis survient un très notable allongement des intermues tandis que la dernière partie de la survie montre une accélération du rythme des mues. Ces dernières mues, rapprochées dans le temps, sont accompagnées d'une diminution de taille de la chenille et la mort survient rapidement. Tout semble se passer, dans cette dernière période, comme si le mécanisme neurohormonal de la mue était activé par des matériaux métaboliques (probablement protidiques) libérés par l'amaigrissement de la même façon que par ceux apportés par l'alimentation lors du développement normal. Rappelons ici seulement l'importance du repas qui doit précéder la mue chez *Rhodnius* et l'existence d'une période d'alimentation indispensable chez les larves des Lépidoptères, *Bombyx* et *Galleria*.

Dans la période moyenne de la survie, les mues, peu nombreuses, semblent montrer qu'il devrait être possible d'établir un véritable état

d'entretien en compensant d'une manière quelconque les dépenses du sujet (autres que les dépenses énergétiques) qui sont traduites par l'amaigrissement final. De ce fait, la survie larvaire serait notablement prolongée. Le régime privé de protides et constitué par de la cire purifiée couvrant les besoins énergétiques de la chenille, nous avons cherché à assurer les dépenses protéiques et éventuellement vitaminiques par de courtes périodes d'alimentation sur pollen, s'intercalant entre de longues périodes de jeûne protidique.

TABLEAU I.

Évolution individuelle des larves de Galleria *en régime alternatif.*

La dernière période sur cire pure (abandon définitif) est imprimée en chiffres italiques; elle n'est pas prise en compte pour l'établissement de la valeur moyenne de l'intermue.

		Nombre des mues larvaires au cours des périodes successives sur cire pure.									
Nº.	Poids initial (mg).	1-42 j	2-41 j	3-41 j	4-45 j	5-45 j	6-41 j	7-41 j	8-43 j	Nombre des mues.	Durée moyenne de l'intermue (jours).
A 1......	8,4	1	1	1	1	1	2	*2*	–	9	37
A 2......	8,6	1	1	1	1	2	2	*3*	–	11	32
A 3......	9,8	1	1	1	1	1	1	*2*	–	8	45
A 4......	10,7	1	2	1	1	1	1	*1*	–	8	37
A 5......	8,0	1	1	1	1	2	2	*2*	–	10	32
A 6......	9,0	1	1	1	1	2	3	*1*	–	10	29
A 7......	9,5	1	2	1	1	2	2	*1*	–	10	29
A 8......	10,0	1	2	1	1	2	2	*3*	–	12	29
A 9......	10,1	1	2	1	1	1	1	*1*	–	8	37
A 10.....	11,2	1	1	1	2	1	1	*1*	–	8	37
B 1......	9,2	1	1	1	1	1	1	1	*2*	9	43
B 2......	9,8	1	1	1	2	1	2	1	*2*	11	33
B 3......	10,1	1	2	1	1	1	2	2	*1*	11	30
B 4......	8,4	2	1	1	1	2	1	1	*3*	12	33
B 5......	11,8	1	1	1	1	1	1	2	*2*	10	38

Matériel et technique des essais. — Des larves de *Galleria mellonella* L. sont prélevées dans un élevage normal (conditions précédemment indiquées) au moment de leur avant-dernière mue larvaire. Leur poids normal est alors voisin de 10 mg. Pesées exactement après la mue larvaire, ces chenilles sont strictement isolées sur de la cire purifiée pour une première période de 40 à 45 jours. Après cette période, les chenilles sont à nouveau pesées puis alimentées, toujours isolément, avec un mélange de cire et de pollen pendant 24 h et replacées, après détermination de leur poids, dans un nouvel isoloir garni de cire purifiée. Cette série d'opérations a été répétée trois, quatre et même six et sept fois, fournissant jusqu'à sept périodes de jeûne protidique séparées par autant de périodes de réalimentation sur pollen pour un même individu. Le nombre des

mues larvaires effectuées par chaque chenille est facilement déterminé, *a posteriori*, par la recherche des exuvies céphaliques ou mandibulaires. La comparaison des poids déterminés avant et après chacune des périodes de jeûne protidique ou de réalimentation sur pollen permet de suivre individuellement l'évolution des sujets.

Résultats. — Les chenilles de *Galleria*, soumises à ce régime alternatif, ont bien montré une prolongation considérable de leur survie larvaire. Nous donnerons, sous forme de tableau, la récapitulation de l'évolution individuelle de 15 sujets de l'une de nos séries. Ces larves ont été soumises à sept et huit périodes d'isolement sur cire pure. L'expérience a été arrêtée par abandon définitif des larves sur de la cire pure après la sixième réalimentation sur pollen pour les sujets du groupe A et après une septième réalimentation pour les sujets B. Ces chenilles ont donc supporté, avant l'isolement final, des survies de 260 jours (larves A) et 301 jours (larves B).

Conclusions. — Soulignons tout d'abord l'importance de la survie larvaire obtenue grâce à ce régime : *elle représente six ou sept fois la durée totale de la vie de Galleria et peut dépasser dix fois la vie larvaire totale.* Soulignons aussi que cette extraordinaire survie ne paraît pas devoir présenter un maximum ou une limite. Lorsque nous avons terminé cet essai en ne réalimentant plus les larves sur pollen, elles ne présentaient aucun signe de sénilité. *Il semble que l'expérience puisse être indéfiniment poursuivie s'il est possible d'adapter individuellement à chaque sujet la durée des périodes de jeûne protidique comme la durée et la fréquence des réalimentations sur pollen.* En effet, les périodes choisies (40 à 45 jours pour la cire pure, 24 h pour le pollen) ont été fixées en quelque sorte arbitrairement et n'ont pas une efficacité absolue : si en 24 h la chenille s'alimente trop richement sur le pollen elle risque d'être apte à se métamorphoser pendant la période suivante de jeûne protidique. Si au contraire le repas est insuffisant, le cycle fatal de l'amaigrissement et de la répétition des mues larvaires survient et entraîne la mort. L'ajustement individuel de la durée des périodes de jeûne protidique et de réalimentation est techniquement réalisable et devrait permettre une survie quasi indéfinie des chenilles.

Un dernier point important est facilement déduit de la comparaison du grand nombre des mues et de la durée de la survie larvaire. Le nombre absolu des mues est très important : les chenilles subissent au total huit à douze mues. Mais ce nombre nous paraît faible en comparaison de la durée de la survie et du rythme rapide des mues larvaires chez *Galleria* dans les conditions normales d'élevage. Si l'on excepte la dernière période d'isolement définitif sur cire pure, les larves présentent ici des temps moyens d'intermue de 33 jours pour la série A et de 35 jours pour la

série B, temps qui ne sont pas significativement différents entre eux mais qui contrastent avec la durée des stades larvaires normaux (3 à 5 jours pour les premiers stades, 7 à 9 jours pour le dernier dans des élevages sur cire et pollen à la même température de 30°). Il résulte de ce fait que les larves se trouvent pratiquement stabilisées dans un état d'entretien qui peut être fort utile pour nombre d'études physiologiques. Enfin la liaison du déclenchement des mues soit à l'alimentation protéique, soit à l'amaigrissement confirme l'importance des facteurs humoraux.

(1) *Ann. I. N. A.*, Paris, 1956, p. 1-345.

(Laboratoire de Biologie animale S. P. C. N., Faculté des Sciences de Rennes.)

BIOPHYSIQUE. — *Radicaux libres induits par le rayonnement γ dans l'acide désoxyribonucléique : effet du poids moléculaire.* Note (*) de MM. **Albert Van de Vorst** et **Jules Duchesne**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie, par résonance paramagnétique électronique, comment le rendement en radicaux libres induits par le rayonnement gamma du ^{60}Co dépend du poids moléculaire dans le cas des acides désoxyribonucléiques en phase solide. Certaines des conséquences biologiques possibles de l'effet obtenu, spécialement en ce qui touche la fréquence des mutations, sont examinées.

Le problème de l'action des rayonnements ionisants sur les acides nucléiques et leurs constituants en phase solide a déjà donné lieu à tout un ensemble de recherches en vue de la détermination des rendements et de la structure des radicaux libres induits [(1) à (8)]. Dans un travail récent (8), l'un de nous a émis la suggestion que les rendements en cause pourraient bien dépendre, de manière significative, du poids moléculaire du DNA, toutes autres choses étant égales. La Note actuelle a pour but de tenter d'étayer cette idée en faisant usage de deux échantillons de DNA d'une même origine, dont l'un est obtenu par dégradation enzymatique de l'autre. Ceux-ci nous ont été offerts par le Professeur Sadron. Il s'agit de DNA de thymus de veau, de poids moléculaires respectivement égaux à 6 et 70.10^5, dont les teneurs en eau, et les coefficients d'extinction, rapportés à 1 at-g de phosphore et mesurés à 260 mμ, s'élevaient dans les deux cas à 7,5 % et 6 450.

Les échantillons ont été irradiés, en présence d'air et simultanément, au moyen du rayonnement γ du ^{60}Co, à un débit de $3,15.10^6$ rad/h pour une dose de $1,5.10^7$ rad. Le nombre de centres paramagnétiques formés par 100 eV absorbés (G), que nous adoptons comme mesure de la radiorésistance des substances en cause, a été déduit de la mesure de l'intensité des raies de résonance observées en faisant usage d'un spectromètre paramagnétique électronique construit dans notre laboratoire, et travaillant dans la bande X. Cet instrument fonctionne par réflexion et est muni d'une cavité rectangulaire excitée dans le mode TE_{012}. La fréquence du klystron se verrouille au moyen d'un pilotage automatique de fréquence, à celle de la cavité fonctionnant comme discriminateur. Le champ magnétique externe de 3 300 Oe créé par un électroaimant Varian de 6 « pouces », est modulé à 416 Hz. La dérivée première de la courbe d'absorption s'enregistre sur un millivoltmètre, après amplification sélective et détection cohérente. L'échantillon se trouve contenu dans un petit tube de pyrex (diamètre intérieur : 3 mm) placé dans l'axe de la cavité. Comme mesure de l'intensité des raies, nous avons adopté le produit de la mesure de la surface de la dérivée première par celle de la largeur aux points d'inflexion

de cette dernière. L'échantillon de référence était un charbon, dont la concentration en radicaux libres s'élevait à 3.10^{19} par gramme, pour une largeur aux points d'inflexion de 7,5 Oe. Tous les enregistrements ont été

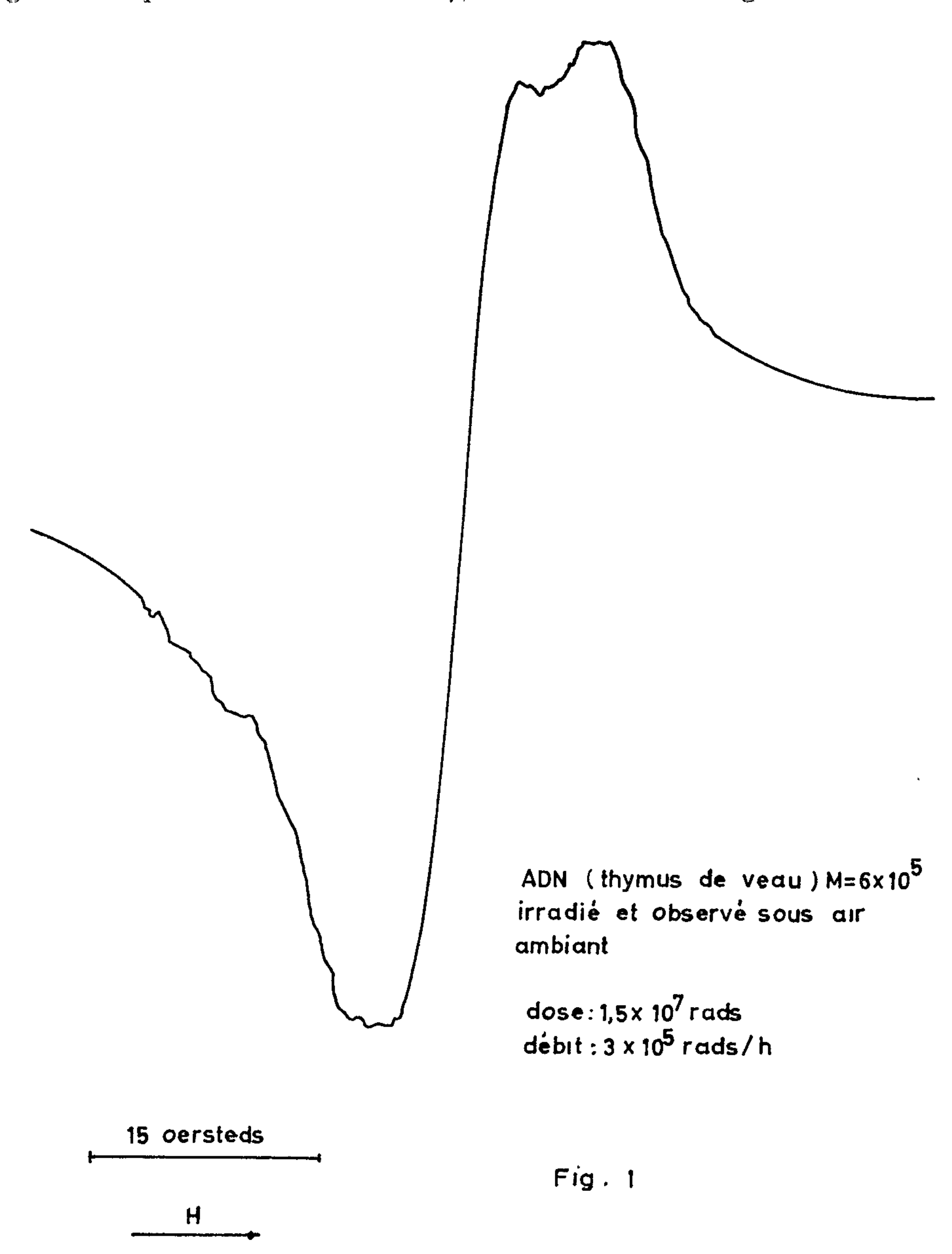


Fig. 1

effectués 2 h après les irradiations, et tant celles-ci que les mesures du nombre de centres ont été réalisées à la température de 23°C.

Dans les conditions précitées, le DNA de poids moléculaire le plus faible a donné lieu à une raie présentant un léger dédoublement aux environs de l'un des points d'inflexion, ainsi que le montre la figure 1. Quant au DNA de haut poids moléculaire, son spectre s'est manifesté par un singulet de largeur aux points d'inflexion égale à 14,2 Oe, identique à celle qui

caractérise le pic central du spectre précédent. La figure 2 représente ce singulet. Les nombres de centres paramagnétiques formés par gramme sont respectivement égaux à 17 et 5.10^{16}, et l'on peut en déduire pour G, des valeurs respectives de 19 et 6.10^{-3} radicaux/100 eV.

Le fait de la dissemblance des raies, dans les deux cas envisagés, nous a incités à procéder à l'examen des échantillons par diffraction des rayons X. Toutefois, ceux-ci n'ont pas révélé de discordance significative, en sorte que, dans la mesure des moyens expérimentaux mis en œuvre, on peut maintenir l'hypothèse de l'identité des deux DNA étudiés et admettre,

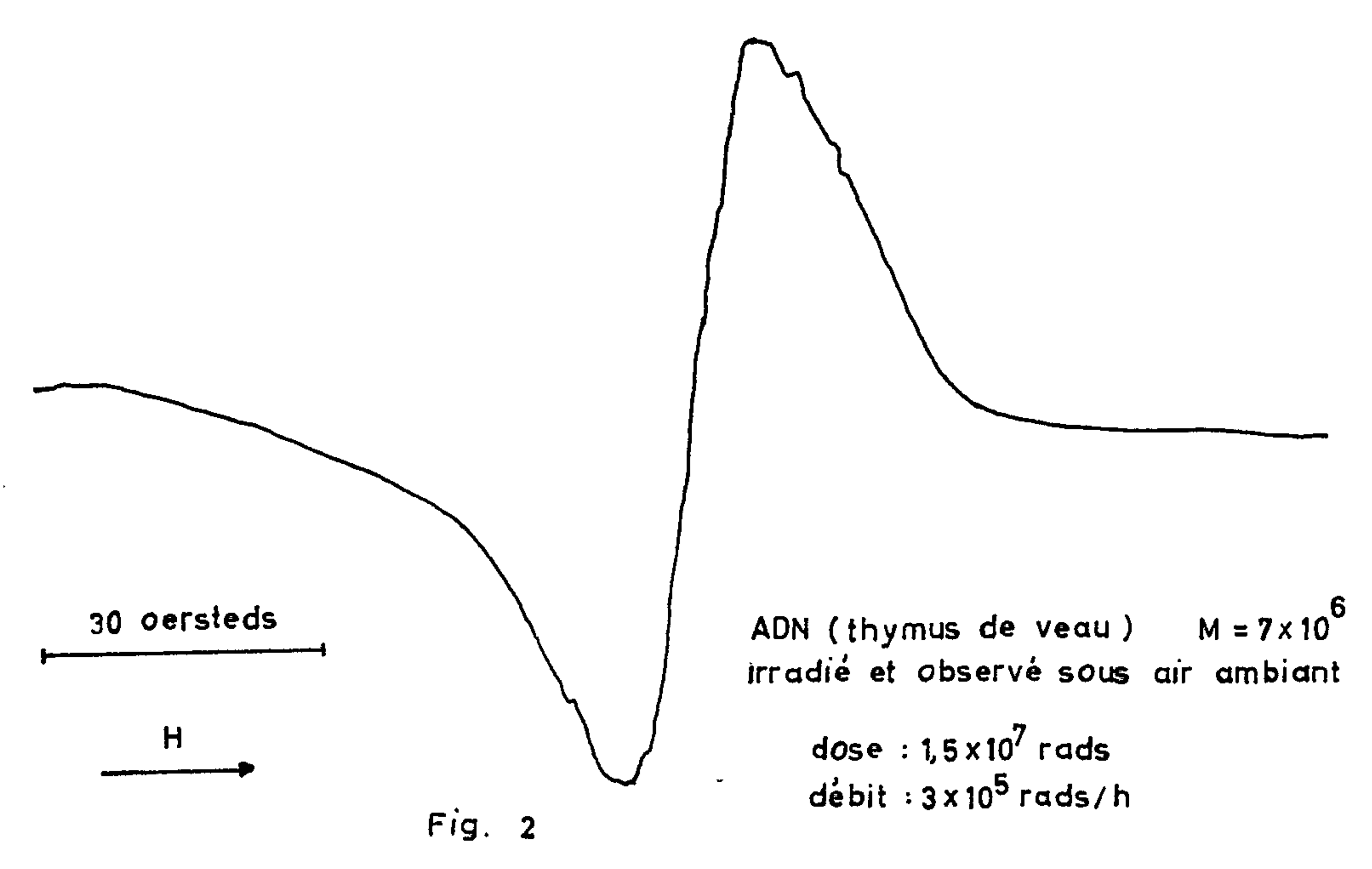


Fig. 2

par conséquent, que la légère divergence dans la forme des raies n'indique pas de difficultés majeures.

On peut donc conclure que, dans les conditions actuelles, un accroissement de poids moléculaire dans un rapport de 10 diminue le rendement en radicaux libres dans un rapport de 3.

Ce résultat s'interprète d'ailleurs qualitativement de façon immédiate, puisqu'il ne fait que supposer des recombinaisons radicalaires plus faciles, lorsqu'il s'agit d'effets intramoléculaires plutôt que intermoléculaires. Bien que les signaux n'aient présenté aucune variation ni en forme, ni en intensité, pendant 24 h après l'irradiation, il serait cependant souhaitable de confirmer les données actuelles par des mesures effectuées à basse température. Ces recherches sont actuellement entreprises dans notre laboratoire.

En matière de conclusions générales, il semblerait donc qu'on puisse proposer, dès maintenant, que la fréquence des mutations induites par les rayonnements ionisants, chez les êtres vivants, soit largement sous la dépendance du poids moléculaire de leurs DNA et soit, en fait, diminuée

de manière significative pour les poids moléculaires les plus élevés. Il est clair que des recherches systématiques devraient être entreprises sur cette question fondamentale. Par ailleurs, d'un point de vue plus spéculatif, cet effet suggère l'idée générale suivante. Si l'on admet que l'évolution des êtres vivants a été précédée d'une longue évolution moléculaire (9), il est compréhensible que le parachèvement par sélection naturelle des biomolécules considérées n'ait pu s'opérer que par une augmentation progressive de leur radiorésistance, c'est-à-dire par une augmentation de leur poids moléculaire, laissant cependant place à la possibilité de mutations. Les poids moléculaires gigantesques de ces molécules seraient donc partiellement le reflet de la nécessité d'atteindre un équilibre, qui permette d'assurer à la fois une stabilité suffisante et la possibilité de se transformer.

(*) Séance du 2 septembre 1963.

(1) H. SHIELDS et W. GORDY, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 45, 1959, p. 269.

(2) SHEN-PEI-GEN, L. A. BLUMENFELD, A. E. KALMANSON et A. G. PASYNSKI, *Biophysica*, 4, 1959, p. 263.

(3) J. W. BOAG et A. MÜLLER, *Nature*, 183, 1959, p. 831.

(4) A. VAN DE VORST, J. M. VAN DER KAA, J. DEPIREUX et J. DUCHESNE, *Bull. Ampère*, fasc. spécial, 1960, p. 297.

(5) P. ALEXANDER, J. T. LETT et M. G. ORMEROD, *Biochim. Biophys. Acta*, 51, 1961, p. 207.

(6) C. DORLET, A. VAN DE VORST et A. J. BERTINCHAMPS, *Nature*, 194, 1962, p. 707.

(7) A. MÜLLER, *Int. J. Rad. Biol.*, 5, 1962, p. 199.

(8) J. DUCHESNE, *Colloque sur les effets biologiques des rayonnements ionisants au niveau moléculaire*, Brno, Tchécoslovaquie, 1962, p. 149.

(9) J. DUCHESNE, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 48, 1962, p. 1427.

(*Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

ENZYMOLOGIE. — *Action des rayonnements ultraviolets sur l'uréase.* Note (*) de M. **Bernard Magnan de Bornier** et Mme **Nicole Bensaid-Desmidt**, présentée par M. Léon Binet.

Le plus généralement, lorsqu'on soumet une préparation d'une enzyme purifiée à l'action des rayonnements ultraviolets, on observe une diminution de son activité spécifique qui décroît exponentiellement en fonction de la durée d'irradiation. Cependant il n'en est pas toujours ainsi et nous avons observé, dans le cas de l'uréase, qu'une irradiation de courte durée peut au contraire provoquer une augmentation d'activité [1]. Ceci ressort des résultats que nous indiquons dans le tableau I et que nous avons obtenus en étudiant des préparations d'uréase soumises pendant des durées de 5 à 10 mn à l'action des rayonnements ultraviolets émis par une lampe à vapeur de mercure. Il s'agit de préparations d'uréase partiellement inactivées par un séjour de 24 à 48 h en solution aqueuse, à la température de 4°C.

TABLEAU I.

Durée d'exposition.	Activité spécifique, en unités arbitraires, pour trois échantillons.		
0 mn	2,45	9,0	5,0
5 s	2,80	17,0	–
10 s	2,05	11,7	9,2

Le phénomène est inconstant et son ampleur variable d'une préparation à l'autre. Dans le cas où l'augmentation d'activité est nette, il est possible, comme nous allons le voir, de mettre en évidence une augmentation de l'affinité de l'enzyme pour son substrat.

Modification, par irradiation ultraviolette, de l'affinité de l'uréase pour son substrat. — L'affinité d'une enzyme pour son substrat peut être exprimée par la constante de Michaelis, K_m, qui est la concentration du substrat pour laquelle la vitesse de réaction enzymatique est égale à la moitié de la vitesse maximale. Plus l'affinité de l'enzyme pour le substrat est grand et plus la constante de Michaelis est petite.

Nous avons donc étudié comparativement les constantes K_m pour de l'uréase non irradiée et pour de l'uréase irradiée 5 mn. Pour cela, nous avons déterminé les vitesses V de la transformation de urée en carbonate d'ammonium en fonction de la concentration (S) en urée. Nous avons ensuite construit graphiquement les droites d'équation :

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{K_m}{V_m}\left(\frac{1}{S}\right),$$

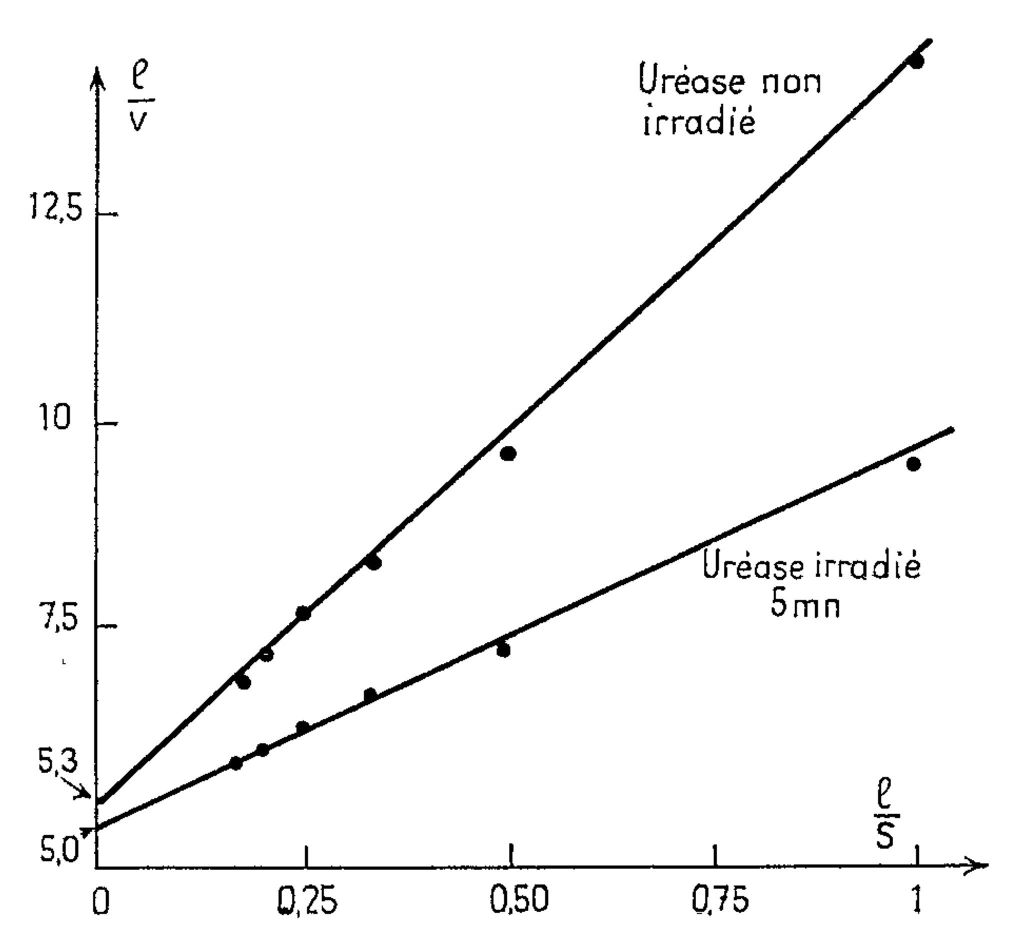
V_m étant la vitesse maximale de la réaction enzymatique.

Nous indiquons dans le tableau II les résultats obtenus :

TABLEAU II.

$\frac{1}{S}$.	$\frac{1}{V}$ (V est compté en unités arbitrairement choisies). Uréase non irradiée.	Uréase irradiée 5 mn.
1	9,54	14,60
0,5	7,15	9,54
0,33	6,60	8,34
0,25	6,25	7,70
0,20	5,95	7,15
0,17	5,80	6,76

L'étude des droites du graphique, construites à partir des données précédentes, permet de calculer K_m pour l'uréase irradiée et non irradiée.



Variation de l'inverse de la vitesse de réaction enzymatique en fonction de l'inverse de la concentration en urée (représentation de Lineweaver et Burck) pour de l'uréase non irradiée et pour de l'uréase irradiée 5 mn par des rayonnements ultraviolets.

a. Pour l'uréase non irradiée :

Ordonnée à l'origine :

$$\frac{1}{V} = 5,3;$$

Pente de la droite :

$$\frac{K_m}{V_m} = 9,10,$$

d'où

$$K_m = \frac{9,10}{5,3} = 1,72.$$

b. Pour l'uréase irradiée 5 mn :

Ordonnée à l'origine :

$$\frac{1}{V_m} = 5,0;$$

Pente de la droite :

$$\frac{K_m}{V_m} = 4,70,$$

d'où

$$K_m = \frac{4,70}{5,0} = 0,94.$$

Conclusion. — Les résultats que nous venons de rapporter montrent donc que, dans certaines conditions, l'exposition de solutions aqueuses d'uréase aux rayonnements ultraviolets provoque une augmentation transitoire de l'activité uréasique ainsi qu'une diminution de la constante de Michaelis, qui passe de 1,72 à 0,94 dans le cas étudié.

L'interprétation de ce fait est délicate puisque les rayonnements ultraviolets agissent sur les protéines en les dénaturant. Il semble donc que, dans les premiers temps de l'irradiation, la molécule d'uréase prend une structure plus active que la structure initiale. Ceci pourrait être dû à la libération, consécutive au déplissement des chaînes polypeptidiques de la molécule d'uréase, de sites réactionnels normalement masqués au sein de l'enzyme.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) Ce résultat est à rapprocher d'une observation similaire faite dans le cas de l'aldolase (M. A. Kolomychenko, *Ukrainsk. Buichem. Zh.*, 29, 1957, p. 361).

(*Laboratoire de Physique biologique, Faculté de Médecine de Montpellier.*)

ERRATUMS.

(*Comptes rendus* du 22 juillet 1963.)

Note présentée le 8 juillet 1963, de MM. *Jean Rigaudy* et *Philippe Aubrun*, Transformations en milieu alcalin d'un déhydrodimère de la phényl-2 indanedione-1.3 :

Page 933, 2e ligne du résumé, *au lieu de* phényl-2 indanedione-1.3.1, *lire* phényl-2 indanedione-1.3, I.

17e ligne en remontant, *au lieu de* l'hydroxyméthyl-2 phényl-2 indanedione-1.3, I, II, *lire* l'hydroxyméthyl-2 phényl-2 indanedione-1.3, II.

16e ligne en remontant, *au lieu de* 163-1.4°, *lire* 163-164°.

15e ligne en remontant, *au lieu de* losqu'on, *lire* lorsqu'on.

Page 936, 4e référence, *au lieu de* J. P. Grove, *lire* J. F. Grove.

(*Comptes rendus* du 5 août 1963.)

Note présentée le 17 juillet 1963, de M. *Michel Tournoux* et Mlle *Jacqueline Leroy*, Le système zirconium-oxygène-potassium :

Page 1293, note (2), *au lieu de* M. Tournoux et A. Hardy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 154, *lire* M. Tournoux et A. Hardy, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 907.

(*Comptes rendus* du 5 août 1963.)

Note présentée le 17 juillet 1963, de MM. *Paul Hagenmuller* et *Roger Naslain*, Un borure alcalin : l'hexaborure NaB_6 :

Page 1296, 2e ligne, *au lieu de* sensiblement la formule $\varphi_{NaB_{16}}$, *lire* sensiblement la formule NaB_{16}.

(*Comptes rendus* du 5 août 1963.)

Note présentée le 29 juillet 1963, de MM. *François Salmon-Legagneur* et *Yves Le Goff*, Sur la préparation des acides-aldéhydes succiniques α-substitués :

Page 1312, tableau II, 3e colonne, 1re ligne, *au lieu de* É(°C/mm Hg), *lire* É(°C/4-3mm Hg).

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 23 SEPTEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

M. **Roger Heim** rend compte du **Symposium** qui vient de se tenir les 17, 18 et 19 août 1963 à Pittsburgh, à l'occasion du deuxième centenaire de la publication de l'ouvrage fondamental de **Michel Adanson** « *Familles de Plantes* ».

Délégué par l'Académie des Sciences avec M. **Théodore Monod** à cette cérémonie, il signale le haut intérêt des interventions qui, au cours de ce colloque, ont mis en évidence la puissante originalité d'Adanson et de son œuvre. Il souligne également la parfaite présentation de l'exposition organisée à cette occasion par « The Rachel Mc Masters Miller Hunt Botanical Library » du « Carnegie Institute of Technology » et traduit les sentiments de gratitude de l'Académie des Sciences à l'égard de ses collègues américains et des organisateurs de cette manifestation pour leur chaleureux accueil.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts ou adressés en hommage à l'Académie :

Par M. **Louis de Broglie** le *Précis d'électromagnétisme théorique* de M. **Paul Poincelot**, dont il a écrit la *Préface*.

Par M. **Jules Rouch**, *La variabilité de la température dans l'Antarctique pendant l'année géophysique internationale* 1958.

Par M. **Georges Déjardin** une série de tirages à part de ses travaux de physique.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Smithsonian Institution : *Correspondence between Spencer Fullerton Baird and Louis Agassiz-Two pioneer american naturalists*, par Elmer Charles Herber.

2° Académie des Sciences de l'U. R. S. S. Section sibérienne. *Opredelitel' strekoz sibiripo imaginal' nym i litchinotchnym fazam (Détermi-*

nation des libellules de Sibérie d'après les caractéristiques de l'image et de la larve), par BORIS FEDOROVITCH BELYCHEV.

3° Id. Id. Energetitcheskiï Institut. *Ometodakh modelirovanija pri izoutchenii energetitcheskikh sistem* (*Sur les méthodes d'étude à l'aide de modèles du système énergétique*).

4° Id. Id. Dal'nevostotchnyï Filiale. *Geologija i metallogenija sovetskogo sektora tikhookeanskogo roundnogo pojasa* (*Géologie et métallogénie du secteur soviétique de la zone minière de l'océan Pacifique*).

DÉLÉGATIONS.

M. **RENÉ FABRE** est désigné pour représenter l'Académie aux Cérémonies qui auront lieu à l'occasion du cinquantième anniversaire de la **SOCIÉTÉ DE CHIMIE BIOLOGIQUE**, à Paris, du 6 au 9 avril 1964.

La séance est levée à 15 h 30 m.

R. C.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

HYDRAULIQUE. — *Conséquences de la fermeture d'une vanne placée en tête d'un tunnel d'amenée comportant une cheminée d'équilibre aval.* Note de MM. **Léopold Escande, Claude Thirriot** et **Jean Piquemal.**

Application des méthodes exposées dans une Note précédente à une installation hydroélectrique. Lorsque la manœuvre est rapide les surpressions importantes peuvent prendre naissance. Comparaison des méthodes et procédés de résolution utilisés.

Dans une Note précédente (1), nous avons examiné deux méthodes d'étude du régime transitoire résultant de la fermeture linéaire d'une vanne placée en tête d'une galerie d'amenée en charge.

Dans la présente Note, nous proposons d'appliquer les méthodes exposées au cas de l'installation hydroélectrique dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$L = 57\ \text{m};\quad f = 6{,}16\ \text{m}^2;\quad F = 28\ \text{m}^2;$$
$$S = 0{,}23\ \text{m}^2;\quad a = 1140\ \text{m/s};\quad Q_0 = 12\ \text{m}^3/\text{s}.$$

En l'absence de données expérimentales exactes sur le coefficient de contraction sous la vanne, nous avons retenu, dans les calculs, deux valeurs limites : $m_0 = 0{,}6$; $m_0 = 1$.

Les courbes des figures 1 et 2 traduisent la variation de la surpression en fonction de la durée τ de la manœuvre pour les différentes méthodes et procédés de résolution du problème.

Les courbes de la figure 3 donnent le volume déversé par le reniflard en fonction de τ.

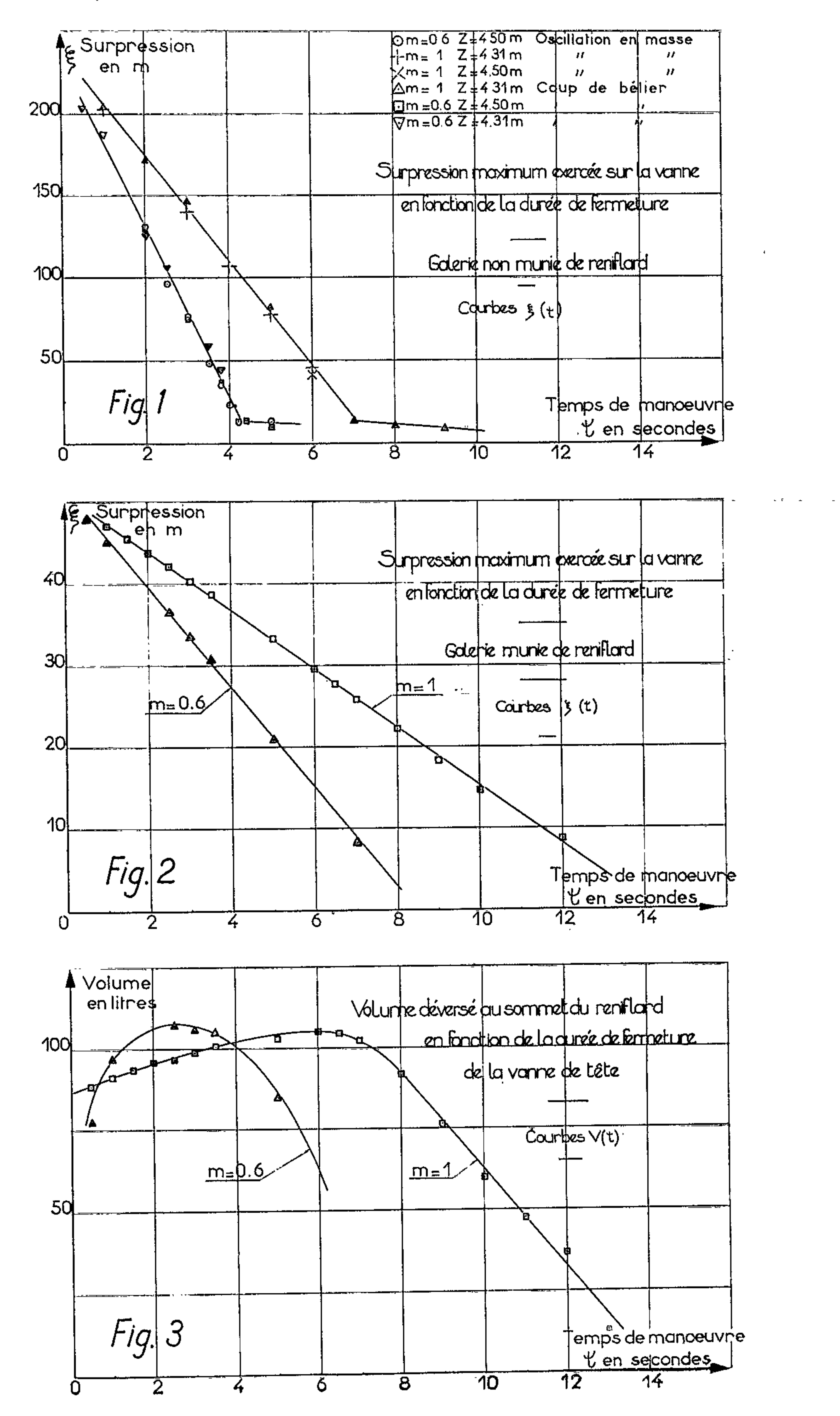
Les résultats montrent que la galerie et la vanne de tête peuvent être soumises à des surpressions importantes qui peuvent endommager les ouvrages.

Aucun accident ne sera à craindre si l'on évite l'apparition du phénomène de cavitation. Dans ce but, la durée de manœuvre doit être supérieure à une valeur minimale qui, dans le cas de l'installation étudié, est

$$\tau = 4{,}1\ \text{s}\ \text{pour}\ m_0 = 0{,}6 \qquad \text{et} \qquad \tau = 7\ \text{s}\ \text{pour}\ m_0 = 1.$$

La présence du reniflard modifie profondément l'évolution du phénomène transitoire. La surpression est fortement écrêtée pour une fermeture rapide de la vanne, mais elle persiste beaucoup plus longtemps qu'en l'absence de reniflard.

Le volume déversé par le reniflard est négligeable puisqu'il n'excède pas 120 l dans les cas traités, lorsque le jet est brisé dans le puits. Dans



le cas d'un jet non brisé et dans l'hypothèse la plus défavorable d'une manœuvre instantanée, le volume déversé serait 1,12 m³.

L'étude précédente n'est qu'une analyse macroscopique du phénomène.

Ainsi, dans le cas particulier de l'installation étudiée, faute de données expérimentales précises, nous avons adopté les valeurs les plus probables de la célérité, du seuil d'apparition de la cavitation, du coefficient de contraction sous la vanne. En outre, nous avons négligé les pertes de charge réparties dans la galerie. Nous avons supposé également que la cavitation se manifeste sur la pleine section de la galerie et que, dans le cas où elle est pourvue d'un reniflard, la poche d'air est à la pression atmosphérique.

Néanmoins, les résultats sont significatifs. Obtenus à partir des valeurs probables des différents paramètres, ils permettent, par leur majoration, de déterminer les valeurs maximales des surpressions et ils montrent que le paramètre le plus influent semble être m_0, coefficient de contraction.

Cette étude a aussi permis la comparaison de plusieurs méthodes et procédés appliqués au même problème, tant au point de vue rapidité qu'au point de vue efficacité.

Lorsque les conditions aux limites sont identiques la méthode par coup de bélier et la méthode par oscillation en masse donnent des résultats en parfaite concordance. L'équivalence de ces deux méthodes, prévisible par suite de la dégénérescence du système d'équations aux dérivées partielles, est justifiée pleinement par les exemples numériques.

Les résultats issus des constructions graphiques montrent que celles-ci peuvent venir à bout de problèmes relativement complexes avec une précision amplement suffisante pour les besoins de la pratique courante.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3332.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Généralisation d'un théorème d'Hopkins-Brauer.* Note (*) de M. FEDERICO M. SIOSON, présentée par M. René Garnier.

Pour généraliser le théorème d'Hopkins-Brauer (1) nous considérons un système algébrique A (appelé un *m-demi-groupe*) avec une opération (...) *m-aire* et *associative*, c'est-à-dire

$$((x_1 x_2 \ldots x_m)\, x_{m+1} \ldots x_{2m-1}) = \ldots = (x_1 x_2 \ldots x_{m-1}\, (x_m \ldots x_{2m-1})),$$

quels que soient $x_1, \ldots, x_{2m-1} \in A$. Si x_i^j désigne la suite $x_i x_{i+1} \ldots x_j$ et x_n désigne $xx \ldots x$ (n fois), on écrit la loi associative suivant que

$$((x_1^m)\, x_{m+1}^{2m-1}) = (x_1\, (x_2^{m+1})\, x_{m+2}^{2m-1}) = \ldots = (x_1^{m-1}\, (x_m^{2m-1})).$$

Les puissances possibles de x pour l'opération (...) sont

$$x = x^{[0]}, \qquad x^m = x^{[1]}, \qquad \ldots, \qquad x^{k(m-1)+1} = x^{[k]}, \qquad \ldots.$$

Évidemment (2)

$$(x^{[r]})^{[s]} = x^{[rs(m-1)+r+s]}$$

et

$$(x^{[n_1]} x^{[n_2]} \ldots x^{[n_m]}) = x^{[n_1+n_2+\ldots+n_m+1]}.$$

Dans le m-demi-groupe A, un élément e est dit *neutre* si l'on a

$$(xe^{m-1}) = (exe^{m-2}) = \ldots = (e^{m-1}x) = x,$$

pour chaque $x \in A$. De même, on définit un *élément-zéro* (o) par

$$(o\, x_2^m) = (x_1\, o\, x_3^{m-1}) = \ldots = (x_1^{m-1}\, o) = o$$

quels que soient $x_1, x_2, \ldots, x_m \in A$. Un élément x (un ensemble E) est *nilpotent* s'il y a un nombre naturel n tel que $x^{[n]} = o$ ($E^{[n]} = o$).

Récemment (3), nous avons observé qu'on peut généraliser la théorie des idéaux dans les demi-groupes ordinaires. On appelle i-idéal ($i = 1, 2, \ldots, m$) d'un m-demi-groupe A une partie I de A tel que $(A^{i-1} I A^{m-i}) \subseteq I$, d'où $(A^0 I A^{m-1}) = (I A^{m-1})$ et $(A^{m-1} I A^0) = (A^{m-1} I)$. Un *i-idéal* pour tout $i = 1, 2, \ldots, m$ est appelé simplement *idéal*. Une partie de A est *nil* si chaque élément appartenant à la partie est nilpotent.

LEMME. — *Tout nil i-idéal* I (i *fixé*) *d'un m-demi-groupe* A *avec* o *est contenu dans un nil idéal de* A.

Démonstration. — Si I est un i-idéal, $J = I \cup \bigcup_{j \neq i} (A^{j-1} I A^{m-j})$ est un idéal. Pour démontrer ce résultat, on considère

$$(A^{k-1} J A^{m-k}) = (A^{k-1} I A^{m-k}) \cup \bigcup_{j \neq i} (A^{k-1} (A^{j-1} I A^{m-j}) A^{m-k}).$$

En considérant les trois cas $2m - j - k \geqq m$, $j + k - 2 \geqq m$ et $2m - j - k = j + k - 2$, on prouve facilement

$$(A^{k-1} (A^{j-1} I A^{m-j}) A^{m-k}) \subseteq J.$$

De plus, si I est nil, $x_i \in I$ et $x_1, \ldots, x_{i-1}, x_{i+1}, \ldots, x_m \in A$, $(x_1^m) \in I$; par suite, il existe un nombre naturel n tel que $(x_1^m)^{[n]} = 0$. Donc

$$(x_j^m x_1^{j-1})^{[n+1]} = (x_j^m (x_1^m)^{[n]} x_1^{j-1}) = (x_j^m 0 x_1^{j-1}) = 0.$$

Définition. — Un élément $a \in A$ est dit *nilpotent proprement* si (aA^{m-1}) est nil. Le *nil radical* $N = N(A)$ de A est l'ensemble des éléments nilpotents proprement.

Notons, si $a \in A$ est nilpotent proprement, $a^{[1]} \in (aA^{m-1})$ est nilpotent. D'ailleurs, N contient tous les i-idéaux nils et nilpotents de A, dès que, tout partie nilpotent de A est nil. En effet,

Corollaire. — *Le nil radical d'un m-demi-groupe est l'unique nil idéal maximal du m-demi-groupe.*

Théorème. — *Si un m-demi-groupe* A *avec éléments zéro et neutre possède la condition minimale d'une chaîne d'idéaux nils, le nil radical* N *de* A *est nilpotent.*

Démonstration. — La suite $N \supseteq N^{[1]} \supseteq \ldots \supseteq N^{[n]} \supseteq \ldots$ des idéaux nils, par hypothèse, possède un élément minimal M tel que $M = M^{[1]} = N^{[s]}$, d'où s est un nombre naturel.

Supposons $M \neq 0$ et considérons l'ensemble Σ de tous les idéaux $I \subseteq M$ tels que $(M^{m-1} (IM^{m-1})) \neq 0$. La relation $M^{[2]} = M^{[1]} = M \neq 0$ entraîne $\Sigma \neq \emptyset$; par suite, il existe un idéal minimal J dans Σ et un élément $x \in J$ tel que

$$0 \neq (M^{m-1} (xM^{m-1})) \subseteq J.$$

Soit

$$0 \neq K = \bigcup_{j=1}^{m} (M^{j-1} x M^{m-j}) \cup (M^{m-1} (xM^{m-1})) \subseteq J.$$

En utilisant $M = M^{[1]}$, on démontre K est un idéal dans A. De plus, $(M^{m-1} (KM^{m-1})) \supseteqq (M^{m-1} (xM^{m-1})) \neq 0$, donc $K = J$.

D'après ce dernier résultat, on a $x = (a_1^{m-1} (x b_1^{m-1}))$ ou $x = (a_1^{j-1} x a_{j+1}^m)$, d'où $a_1, \ldots, a_m, b_1, \ldots, b_{m-1} \in M$. Dans le premier cas,

$$x = (exe^{m-2}) = ((ea_1^{m-1}) x b_1^{m-3} (b_{m-2}^{m-1} e^{m-2})),$$

donc, par induction finie,

$$x = ((ea_1^{m-1})^{[n]} u_2 \ldots u_m) = (z^{[n]} u_2 \ldots u_m)$$

pour tous les nombres naturels n. De même, dans ce second cas, où

$$x = ((e^{m-j+1} a_1^{j-1})^{[n]} v_2 \ldots v_m) = (z^{[n]} v_2 \ldots v_m)$$

ou

$$x = (w_1 \ldots w_{m-1} (a_{j+1}^m e^j)^{[n]}) = (w_1 \ldots w_{m-1} z^{[n]})$$

pour tous les nombres naturels n.

Mais, dans tous les cas, il y a un nombre naturel n tel que

$$z^{[n]} = 0,$$

dès que $x \in M$. Donc $x = 0$, c'est-à-dire une contradiction.

Ceci prouve le théorème.

Remarquons que, si $m = 2$, la supposition d'un élément neutre n'est pas essentielle. On peut toujours adjoindre un élément neutre au demi-groupe, c'est-à-dire au 2-demi-groupe. Le théorème ci-dessus est donc une généralisation du théorème Hopkins-Brauer.

(*) Séance du 16 septembre 1963.

(1) R. H. Bruck, *A survey of binary systems*, Berlin, Springer-Verlag, 1958, p. 45

(2) E. L. Post, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 48, 1940, p. 282.

(3) F. M. Sioson, *Proc. Jap. Acad.*, 39, 1963, p. 283-286.

(*Université de Hawaii.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la convergence des séries de Fourier des fonctions de carré sommable.* Note (*) de M. **Endre Makai**, transmise par M. George Pólya.

On esquisse une démonstration nouvelle d'un théorème de Kolmogoroff et Seliverstoff et, en s'appuyant sur quelques calculs numériques, on énonce une conjecture en connexion avec la convergence presque partout des séries de Fourier des fonctions de carré sommables.

Soient $f(x)$ une fonction de carré sommable,

$$s_n(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{n} a_k \cos kx + b_k \sin kx = \sum_{\nu=-n}^{n} c_\nu e^{i\nu x}$$

la $n^{\text{ième}}$ somme partielle de son développement en série de Fourier, $n(x)$ une fonction ne prenant que les valeurs $0, 1, 2, \ldots, n$ sur $0 \leqq x \leqq 2\pi$ et, enfin, C_n la plus petite constante pour laquelle

$$\left| \int_0^{2\pi} s_{n(x)}(x)\, dx \right| \leqq C_n \left\{ \int_0^{2\pi} |f(x)|^2\, dx \right\}^{\frac{1}{2}}$$

pour toutes les $n(x)$ et $f(x)$.

Il est connu que si la suite $C_1, C_2, \ldots, C_n, \ldots$ était bornée, alors la série de Fourier de toute fonction de carré sommable serait convergente presque partout. Kolmogoroff et Seliverstoff ont démontré [1] que $C_n = O\left(\sqrt{\log n}\right)$, mais on ne sait pas si cette estimation de l'ordre de grandeur des C_n est la meilleure.

La connaissance des valeurs numériques des premiers termes de la suite $C_1, C_2, \ldots$ fournirait peut-être une information utile pour avoir une base empirique sur leur comportement asymptotique, mais le calcul numérique de ces quantités présente des difficultés presque insurmontables.

Voici quelques théorèmes concernant des quantités analogues aux C_n où le calcul des premiers termes des suites correspondantes est beaucoup plus facile.

Nous définissons les constantes $C_n^{(m)}$ comme les plus petites quantités pour lesquelles

$$(1) \qquad \frac{1}{m} \left| \sum_{r=1}^{m} s_{n_r}\left(\frac{2\pi}{m} r\right) \right| \leqq C_n^{(m)} \left\{ \frac{|a_0|^2}{2} + \sum_{k=1}^{n} |a_k|^2 + |b_k|^2 \right\}^{\frac{1}{2}} = C_n^{(m)} \left\{ 2 \sum_{\nu=-n}^{n} |c_\nu|^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

pour toute suite des indices $n_1, n_2, \ldots, n_m$ satisfaisant aux inégalités $n_r \leqq n$ et pour toute suite des coefficients $a_0, a_1, \ldots, b_n$ (ou c_ν).

Théorème 1. — *On a* $C_n \leqq 2\sqrt{\pi}\, C_n^{(m)}$ *uniformément en* m.

Démonstration :

$$\left|\int_0^{2\pi} s_{n(x)}(x)\,dx\right| = \left|\int_0^{\frac{2\pi}{m}} \sum_{r=1}^{m} s_{n\left(t+\frac{2\pi}{m}r\right)}\left(t+\frac{2\pi}{m}r\right)dt\right|$$

$$\leqq \int_0^{\frac{2\pi}{m}} \left|\sum_{r=1}^{m} \sum_{\nu=-n\left(t+\frac{2\pi}{m}r\right)}^{n\left(t+\frac{2\pi}{m}r\right)} c_\nu e^{i\nu t} e^{i\nu\frac{2\pi}{m}r}\right| dt$$

$$\leqq \int_0^{\frac{2\pi}{m}} m\,C_n^{(m)} \left\{2\sum_{\nu=-n}^{n} |c_\nu e^{i\nu t}|^2\right\}^{\frac{1}{2}} dt$$

$$= 2\sqrt{\pi}\,C_n^{(m)} \left\{\int_0^{2\pi} |s_n(x)|^2\,dx\right\}^{\frac{1}{2}} \leqq 2\sqrt{\pi}\,C_n^{(m)} \left\{\int_0^{2\pi} |f(x)|^2\,dx\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Soit maintenant $n_1, n_2, \ldots, n_m$ une suite fixée des indices $(n_r \leqq n)$ et $\lambda_n^{(m)}(n_1, n_2, \ldots, n_m)$ la plus petite constante pour laquelle

$$\left|\sum_{r=1}^{m} s_{n_r}\left(\frac{2\pi}{m}r\right)\right| \leqq \lambda_n^{(m)}(n_1, \ldots, n_m) \left\{\frac{|a_0|^2}{2} + \sum_{k=1}^{n} |a_k|^2 + |b_k|^2\right\}^{\frac{1}{2}}$$

pour toute suite des coefficients $a_0, a_1, \ldots, b_n$. On a évidemment

$$C_n^{(m)} = \frac{1}{m} \max_{\substack{n_r=0,1,\ldots,n \\ r=1,2,\ldots,m}} \lambda_n^{(m)}(n_1, \ldots, n_m). \tag{2}$$

Soit $D_j(x-y) = (1/2) + \cos(x-y) + \ldots + \cos j(x-y)$ le noyau de Dirichlet. On a alors le

THÉORÈME 2 :

$$\lambda_n^{(m)}(n_1, \ldots, n_m) = \left\{\sum_{p=1}^{m} \sum_{q=1}^{m} D_{\min(n_p, n_q)}\left(\frac{2\pi}{m}(p-q)\right)\right\}^{\frac{1}{2}}.$$

En effet, la quantité $\varepsilon_{n_r,\nu}$ soit égale à 1, si $n_r \geqq |\nu|$ et à 0, si $n_r < |\nu|$. Il s'ensuit alors, avec $x_r = (2\pi/m)r$ en vertu de l'inégalité de Cauchy, que

$$\left|\sum_{r=1}^{m} s_{n_r}(x_r)\right|^2 = \left|\sum_{\nu=-n}^{n} c_\nu \sum_{r=1}^{m} \varepsilon_{n_r,\nu} e^{i\nu x_r}\right|^2$$

$$\leqq \sum_{\nu=-n}^{n} |c_\nu|^2 \sum_{\nu=-n}^{n} \left(\sum_{p=1}^{m} \varepsilon_{n_p,\nu} e^{i\nu x_p}\right)\left(\sum_{q=1}^{m} \varepsilon_{n_q,\nu} e^{-i\nu x_q}\right)$$

$$= \sum_{\nu=-n}^{n} |c_\nu|^2 \sum_{p,q=1}^{m} \sum_{\nu=-n}^{n} \varepsilon_{n_p,\nu}\varepsilon_{n_q,\nu} e^{i\nu(x_p-x_q)}$$

$$= \sum_{\nu=-n}^{n} |c_\nu|^2 \sum_{p,q=1}^{m} \sum_{\nu=-n}^{n} \varepsilon_{\min(n_p,n_q),\nu} e^{i\nu(x_p-x_q)}$$

$$= \frac{1}{2}\left\{\frac{|a_0|^2}{2} + \sum_{k=1}^{n} |a_k|^2 + |b_k|^2\right\} \sum_{p,q=1}^{m} 2D_{\min(n_p,n_q)}(x_p - x_q)$$

et l'égalité n'a lieu que si

$$c_\nu = \gamma \sum_{r=1}^{m} \varepsilon_{n_r,\nu} e^{-i\nu x_r} \qquad (\nu = -n, -n+1, \ldots, n).$$

On peut déduire du théorème 2, avec le raisonnement de Kolmogoroff et Seliverstoff que $C_n^{(m)} = O(\sqrt{\log n})$, s'il existe deux constantes positives γ_1 et γ_2, indépendantes de n, telles qu'on ait $\gamma_1 < m/n < \gamma_2$.

Cependant, ce qui est intéressant ici c'est que le théorème 2 ensemble avec la relation (2) permet de calculer la quantité $C_n^{(m)}$ si n et m sont des petits nombres et de trouver aussi les fonctions extrémales pour lesquelles il y a égalité dans l'expression (1).

En posant $m = n$ j'ai trouvé que les premiers dix termes de la suite infinie $C_1^{(1)}, C_2^{(2)}, \ldots, C_n^{(n)}, \ldots$ sont tous égaux à $\sqrt{3/2}$. En tenant compte d'autres valeurs numériques des $C_n^{(m)}$ on est conduit à la conjecture suivante :

Si m est un diviseur de n, on a

$$C_n^{(m)} = \frac{1}{m} \lambda_n^{(m)}(n, n, \ldots, n) = \sqrt{\frac{n}{m} + \frac{1}{2}}$$

et la seule fonction pour laquelle le signe d'égalité a lieu en (1) *est le polynome trigonométrique*

$$D_{\frac{n}{m}}(x) = \frac{1}{2} + \cos mx + \cos 2mx + \cos 3mx + \ldots + \cos nx,$$

multiplié par une constante quelconque.

Cette conjecture est vérifiée, si n est un multiple quelconque de m et $m \leqq 10$, ou $m = 16$.

Bien entendu, si la conjecture était vraie, alors on aurait $C_n = O(1)$ conformément à une hypothèse de Lusin (²).

(*) Séance du 9 septembre 1963.

(¹) A. KOLMOGOROFF et G. SELIVERSTOFF, *Rend. Accad. Lincei*, 6e série, 3, 1926, p. 307-310.

(²) N. LUSIN, *Comptes rendus*, 156, 1913, p. 1655.

(*Institut Mathématique de l'Académie des Sciences de Hongrie.*)

STATISTIQUE MATHÉMATIQUE. — *Sur les conditions requises pour qu'une variable aléatoire limite* X *ait même domaine d'attraction que les variables aléatoires de la suite* X_i. Note de M. **Pierre Ettinger**, présentée par M. Léopold Escande.

Préliminaires. — Considérons une suite de variables aléatoires X_1, X_2, ..., X_n, ... indépendantes identiques à X. Soit Y_n la variable aléatoire telle que la valeur observée de Y_n soit le maximum des valeurs observées de X_1, X_2, ..., X_n.

Si X a comme fonction de répartition F (x). Y_n a pour fonction de répartition

$$F_n(y) = \Pr[Y_n < y] = \Pr[X_1 < y \text{ et } X_2 < y \ldots \text{ et } X_n < y] = F^n(y).$$

B. Gnedenko (1943), précisant des résultats obtenus par MM. Fréchet, Fisher, Tippet, Mises, a montré que pour de nombreuses fonctions de répartition il existe des suites de constantes a_n et b_n telles que

$$(1) \quad \begin{cases} F^n(a_n x + b_n) \to \text{une fonction limite qui est une fonction de répartition propre.} \\ a_n > 0 \end{cases}$$

De plus, lorsque cette fonction limite existe, elle ne peut appartenir qu'à l'un des trois types suivants :

$$(2_1) \qquad \varphi_{1,\alpha} = \begin{cases} 0 & x \leq 0 \\ e^{-x^{-\alpha}} & x > 0 \end{cases} \qquad (\alpha \text{ Cte} > 0);$$

$$(2_2) \qquad \varphi_{2,\alpha} = \begin{cases} e^{-(-x)^{\alpha}} & x \leq 0 \\ 1 & x > 0 \end{cases} \qquad (\alpha \text{ Cte} > 0);$$

$$(2_3) \qquad \varphi_{3,\alpha} = e^{-e^{-x}} = e^{-e^{-\alpha x}}, \text{ avec } \alpha = 1 \text{ pour obtenir une notation symétrique.}$$

On appelle type de la loi $\varphi(x)$, l'ensemble des lois $\varphi(ax + b)$ pour tout choix possible des constantes $a > 0$ et b.

Gnedenko donne des conditions nécessaires et suffisantes pour qu'une fonction de répartition propre satisfasse à (1) et, qu'en outre, la fonction limite soit de l'un des types (2_i) $(i = 1, 2, 3)$. En abrégé, on peut dire que ce sont là les conditions nécessaires et suffisantes pour que F (x) (ou la variable aléatoire X) appartienne au domaine d'attraction de l'une de ces trois lois.

J. Geffroy (1959) a étendu ces résultats au cas des fonctions de plusieurs variables.

En 1962, A. Rosengard a aussi utilisé ces résultats pour l'étude des lois limites jointes et marginales de la moyenne et des valeurs extrêmes d'un échantillon.

Problème étudié. — Donnons-nous une suite de variables aléatoires non nécessairement indépendantes $X_1, X_2, \ldots, X_p, \ldots$ de fonctions de répartitions $F_1, F_2, \ldots, F_p, \ldots$, satisfaisant aux hypothèses suivantes :

1° Tous les X_i sont du domaine d'attraction d'une même loi de type φ_{k,α_i} ($k = 1, 2, 3$, mais fixé ici).

2° La convergence de $F_i^n(a_{n,i}x + b_{n,i})$ vers φ_{k,α_i} ne dépend pas de i, c'est-à-dire que :

a. $\forall i$:

$$|F_i^n(a_{n,i}x + b_{n,i}) - \varphi_{k,\alpha_i}(x)| < \varepsilon,$$
$$\forall \varepsilon > 0 \quad \text{pour } x \text{ donné} \quad \text{et} \quad n > N(\varepsilon);$$

b. pour n fixé les $a_{n,i}$ et $b_{n,i}$ sont majorés.

3° $X_i \to X$ en loi.

Ceci posé, nous montrons que X est du domaine d'attraction de $\varphi_{k,\alpha}$, α étant un point d'accumulation de l'ensemble des α_i, tout au moins s'il en existe un fini différent de zéro.

Indications sur la démonstration. — *a.* Pour se ramener aux données du problème, on montre que si

$$F^n(\alpha_n x + \beta_n) \to \psi(x) = \varphi_{k,\alpha}(\lambda x + \mu) \qquad \text{quand} \quad n \to +\infty,$$

$\lambda > 0$ et $\alpha_n > 0$; et si l'on pose

$$a_n = \frac{\alpha_n}{\lambda}, \qquad b_n = \beta_n - \frac{\mu}{\lambda}\alpha_n,$$
$$F^n(a_n x + b_n) \to \varphi_{k,\alpha}(x).$$

b. $X_i \to X$ en loi signifie que $F_i(x) \to F(x)$ en tout point de continuité de $F(x)$, on peut montrer qu'il existe une suite partielle F_{ν_i} telle que $F_{\nu_i}(x_{\nu_i}) \to F^*(x)$ *en tout point ;* où l'on sait seulement que $x_{\nu_i} \to x$ quand $i \to +\infty$ et

$$F(x) \leqq F^*(x) \leqq F(x+0) \quad \text{en tout point.}$$

c. Dans ces conditions,

$$\text{quand } n \to +\infty \begin{cases} F_1^n(a_{n,1}x + b_{n,1}) \to \varphi_{k,\alpha_1}(x), \\ F_2^n(a_{n,2}x + b_{n,2}) \to \varphi_{k,\alpha_2}(x), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ F_j^n(a_{n,j}x + b_{n,j}) \to \varphi_{k,\alpha_j}(x). \end{cases}$$

d. $X_i \to X$ en loi alors toute suite extraite $\to$ en loi vers X. Les $a_{n,i}$ formant pour n fixé une suite infinie et bornée, il existe une suite extraite a_{n,p_i} qui converge vers a_n. Les b_{n,p_i} formant une suite infinie et bornée, il existe une suite extraite b_{n,q_i} qui converge vers b_n, donc

$$a_{n,q_i}x + b_{n,q_i} \to a_n x + b_n \qquad \text{quand} \quad i \to +\infty,$$

donc, d'après *b*, il existe une suite extraite ν_i telle que

$$F_{\nu_i}(a_{n,\nu_i}x + b_{n,\nu_i}) \to F^*(a_n x + b_n).$$

e. De la suite $\alpha_{\nu_1}, \alpha_{\nu_2}, \ldots, \alpha_{\nu_p}, \ldots$ on peut extraire une suite partielle qui converge vers α, avec $\alpha > 0$ vu les hypothèses. Il existe donc une suite partielle $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_p, \ldots$ telle que

$$\text{quand } n \to +\infty \quad \begin{cases} F^n_{\mu_1}(a_{n,\mu_1}x + b_{n,\mu_1}) \to \varphi_{k,\alpha_{\mu_1}}(x), \\ F^n_{\mu_2}(a_{n,\mu_2}x + b_{n,\mu_2}) \to \varphi_{k,\alpha_{\mu_2}}(x), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \\ F^n_{\mu_p}(a_{n,\mu_p}x + b_{n,\mu_p}) \to \varphi_{k,\alpha_{\mu_p}}(x), \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \end{cases}$$

or pour n fixé,

$$F^n(a_{n,\mu_p}x + b_{n,\mu_p}) \to F^{*n}(a_n x + b_n) \qquad \text{quand} \quad p \to +\infty$$

et, vu la continuité φ en α

$$\varphi_{k,\alpha_{\mu_p}}(x) \to \varphi_{k,\alpha}(x) \qquad \text{quand} \quad p \to +\infty.$$

f. En utilisant l'hypothèse (2) nous montrons que

$$F^{*n}(a_n x + b_n) \to \varphi_{k,\alpha}(x) \qquad \text{quand} \quad n \to +\infty.$$

Reste alors à prouver que $F^n(a_n x + b_n)$ tend vers la même limite. Pour cela, nous sommes amenés à montrer qu'il existe deux suites μ_n et $\mu'_n > 0$ telles que

$$F^{*n}(a_n x + b_n - \mu'_n) \to \varphi_{k,\alpha}(x)$$
$$F^{*n}(a_n x + b_n + \mu_n) \to \varphi_{k,\alpha}(x),$$

on en déduit que

$$F^*(a_n x + b_n - \mu'_n) \leqq F(a_n x + b_n) \leqq F^*(a_n x + b_n + \mu_n), \quad \forall n,$$

ainsi

$$F^{*n}(a_n x + b_n - \mu'_n) \quad \text{et} \quad F^{*n}(a_n x + b_n + \mu_n)$$

ont même limite, il en est donc de même de $F^n(a_n x + b_n)$.

(*Laboratoire de Statistiques*, 118, *route de Narbonne, Toulouse.*)

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Autre méthode de calcul de l'effet inertial de spin sur les particules en mouvement. Application au cas de la réflexion limite du photon.* Note de MM. **Olivier Costa de Beauregard** et **Charles Goillot**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans deux précédentes Notes ([1]) nous avons calculé l'impulsion transversale $\mathbf{T} = \iint \boldsymbol{\sigma} \wedge \mathbf{ds}$ d'un faisceau courbé de particules à spin en intégrant sur une paroi intérieure au faisceau. Ce calcul laisse planer un doute car, à la traversée des bords du faisceau, la densité de spin $\boldsymbol{\sigma}$ tombe rapidement à zéro, ce qui entraîne des valeurs élevées de $\mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma}$; comme la précédente intégrale $\mathbf{T}$ calculée sur une paroi extérieure au faisceau est évidemment nulle, on pourrait craindre que l'effet inertial de spin par nous décrit ne se trouve nul pour chaque particule reçue ([2]). Nous nous proposons de montrer ici qu'il n'en est rien, et qu'il doit y avoir au contraire, d'après les principes quantiques généraux ([1]), compensation au total des impulsions transversales de deux familles de particules : les particules « marginales », subissant l'effet du $\mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma}$ existant sur les bords du faisceau, et les particules « de plein courant » subissent l'effet du $\mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma}$ existant au sein d'un faisceau courbé.

Reprenons l'exemple de la réflexion limite d'une onde monochromatique plane de photons polarisés circulairement ([1]), et rappelons que la théorie classique prévoit en ce cas la conservation de la polarisation circulaire avec son signe. Soit toujours $\pi/2 - \theta$ l'incidence limite, et prenons pour plan de figure l'un des plans d'incidence; le faisceau sera supposé indéfini dans la direction normale au plan de figure.

Dans les faisceaux incident et émergent, la densité de spin $\boldsymbol{\sigma}$ est parallèle aux rayons et de longueur σ_0 constante. Dans le domaine d'interférences ABE, $\boldsymbol{\sigma}$ est parallèle au plan de figure et au plan de réflexion AB; sa longueur varie avec l'ordonnée normale à ce dernier plan, et a pour valeur moyenne sur toute portion de plan (normal au plan de figure) grande devant la longueur d'onde λ,

$$\sigma_m = \sigma_0 \cos\theta. \qquad (1)$$

Les seules régions comprises entre les plans d'onde AC et BD où $\mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma}_m \neq 0$ sont les bords AB et CED du faisceau, et les deux « barrages de spin » AE et BE ayant une largeur ε de l'ordre de la longueur d'onde (mesurée comme l'indique la figure). Dans les deux cas, $\mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma}_m$ est normal au plan de figure, ainsi donc que l'impulsion transversale $\mathbf{T} = -\iiint \mathbf{rot}\, \boldsymbol{\sigma}\, dv$ prévue par les principes quantiques généraux ([1]).

Cette impulsion transversale mesure, comme nous l'avons montré (¹), la non-colinéarité entre l'impulsion physique vraie

$$P^{\alpha} = \iiint T^{\alpha j}\, du_j \tag{2}$$

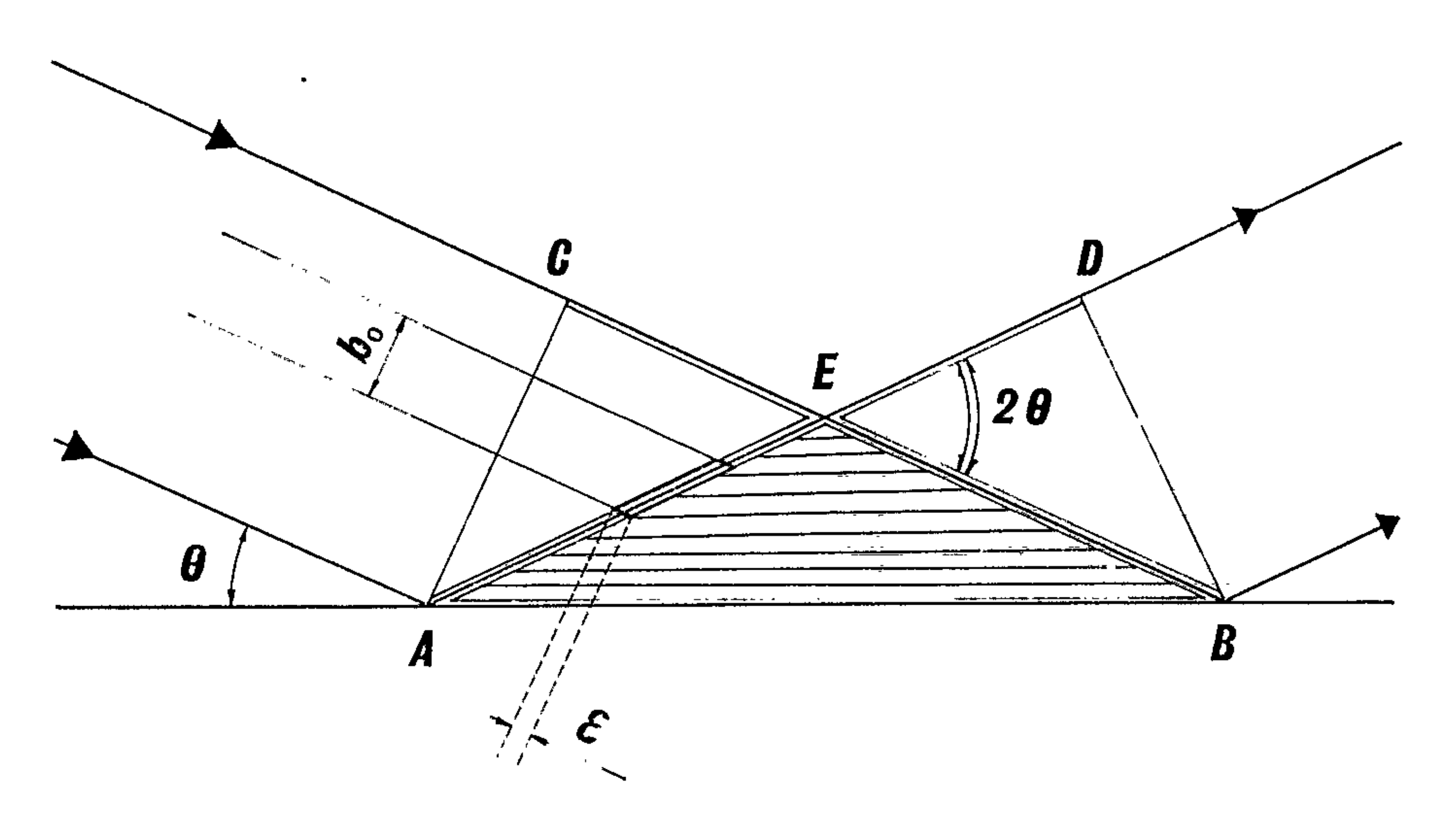
et l'impulsion longitudinale, colinéaire au courant de présence,

$$L^{\alpha} = \iiint T^{i\alpha}\, du_i; \tag{3}$$

$\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$; $i, j, k, l = 1, 2, 3, 4$;

$$T^{ij} = -\frac{ch}{2}\bar{\psi}[\partial^i]a^j\psi \tag{4}$$

désigne le tenseur inertial asymétrique de Tetrode.



Dans ces conditions, la question fondamentale est évidemment de savoir lequel des deux vecteurs **dP** ou **dL** reste partout parallèle au plan de figure. Comme, dans le cas qui nous intéresse, l'onde ψ est invariante par translation normale au plan de figure, il est clair que *c'est l'impulsion physique vraie* **dP** *qui reste partout parallèle au plan de figure.* Par conséquent, *dans les régions qu'on a dites où* $\mathbf{rot}\,\boldsymbol{\sigma}_m \neq 0$, *la valeur moyenne* $\mathbf{dL}_m$ *de l'impulsion longitudinale a une composante normale au plan de figure, ainsi donc que la valeur moyenne du courant de présence.* De là va suivre l'*effet inertial de spin* sur les photons polarisés.

Prenons d'abord, à l'intérieur de l'un des deux « barrages de spin » AE, un parallélogramme parallèle au plan de figure de largeur ε et de hauteur b_0 grande devant ε et λ; le flux « d'énergie transversale » (³) à travers cette surface est, d'après les principes quantiques généraux (¹),

$$W = c^2 \iiint (T^{4\alpha} - T^{\alpha 4})\, ds_\alpha\, dt = c^2 \iiint \mathbf{rot}\,\boldsymbol{\sigma}\, \mathbf{ds}\, dt; \tag{5}$$

la « puissance transversale » [3] correspondante est donc, **dl** désignant l'élément de contour de la surface considérée,

$$(6)\qquad \varpi = c^2 \iint \mathbf{rot}\,\boldsymbol{\sigma}\,\mathbf{ds} = c^2 \oint \boldsymbol{\sigma}.\mathbf{dl}.$$

Dans notre cas, compte tenu des explications précédant la formule (1), il vient

$$(7)\qquad \varpi = \sin^{-1}2\theta\, c^2 \sigma_0 b_0 (\cos^2\theta - \cos 2\theta) = \frac{1}{2} c^2 \sigma_0 b_0 \operatorname{tg}\theta = \frac{1}{2} c^2 N \hbar b_0 \operatorname{tg}\theta;$$

on a noté N le nombre moyen de photons par centimètre cube (intégrale de la densité de présence) et $h = 2\pi\hbar$ la constante de Planck.

D'après ce qui précède, la « puissance transversale » ϖ à travers le parallélogramme considéré est transportée par les photons subissant, à la traversée du « barrage de spin », une déflexion $\Delta z/2$ normale au plan de figure (donc au total une déflexion Δz); n désignant l'indice du guide d'ondes, le nombre de ces photons traversant le parallélogramme par seconde (flux du courant de présence) est $n^{-1} c N b_0 \Delta z/2$; par conséquent, d'après la formule de Planck, la puissance correspondante est

$$(8)\qquad \varpi = \pi c^2 N \hbar b_0 \Delta z \lambda^{-1}.$$

En égalant les formules (7) et (8), on retrouve notre précédente formule [1] pour l'effet inertial de spin dans le cas de la réflexion limite

$$(9)\qquad \Delta z = \frac{\lambda}{2\pi} \operatorname{tg}\theta.$$

Un raisonnement tout à fait semblable s'applique aux photons marginaux relatifs, par exemple, au bord CE du faisceau. Prenons dans cette région un rectangle d'intégration parallèle au plan de figure, ayant ses grands côtés, de longueur l, parallèles aux rayons, l'un intérieur et l'autre extérieur au faisceau (qu'on peut imaginer limité par le guide d'ondes) et ses petits côtés normaux à la paroi CE; l'intégrale (6) se réduit alors à

$$(10)\qquad \varpi = c^2 N l \hbar;$$

α désignant l'angle moyen de déflexion normalement au plan de figure, la formule analogue à (8) s'écrit

$$(11)\qquad \varpi = 2\pi c^2 N \hbar e l \alpha \lambda^{-1};$$

en égalant ces deux expressions, on trouve

$$(12)\qquad \alpha(e) = \frac{\lambda}{2\pi e}.$$

Supposons finalement que le faisceau émergent soit reçu normalement sur un écran ou une plaque photographique : le flux du courant de présence à travers cet écran donne la probabilité d'impact des photons; d'après

ce qui précède, la théorie générale prévoit deux déflexions normales au plan de figure : l'une affectant les photons « de plein courant », sur laquelle on peut envisager d'expérimenter; l'autre affectant les photons marginaux, très difficile à étudier expérimentalement.

Les trois contours fermés ECA, EBD, EAB, parallèles au plan de figure et « juste intérieurs » aux faisceaux incident et émergent et au domaine d'interférences sont destinés à illustrer la connexion entre ce qui précède et ce qui fut dit au début de la Note; AC et BD sont les traces de deux plans d'onde, et AB celle du plan défini dans notre précédente Note [1]. Par construction même, les intégrales $\oint \boldsymbol{\sigma}.\mathbf{dl}$ étendues aux trois contours précédents sont nulles; ceci traduit la compensation au total des effets inertiaux de spin « marginaux » et « de plein courant », compensation qu'on établirait directement en joignant AC et BD extérieurement au faisceau [2].

(1) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3978 et 257, 1963, p. 67.

(2) L'importance de ce point est apparue à l'un d'entre nous (O. C. B.) à la suite d'entretiens avec A. Papapetrou, B. d'Espagnat et Bell.

(3) Pour faire bref et par abus de langage, nous appelons énergies « longitudinale » et « transversale » les quatrièmes composantes des impulsions-énergies longitudinale et transversale.

(*Institut Henri Poincaré, Paris.*)

PHYSIQUE GÉNÉRALE. — *Dispositif de détection par barrière photoélectrique de passage de niveaux liquides.* Note de MM. **René Feidt** et **Bernard Obrecht**, transmise par M. Louis Néel.

Introduction. — Au cours des recherches que nous poursuivons dans le domaine de l'hydrodynamique, s'est posé le problème de l'enregistrement de l'instant de passage à une cote fixe d'un ménisque air-eau formé dans un tube en verre. La précision de l'enregistrement manuel étant insuffisante, il a fallu recourir à l'enregistrement photoélectrique.

1. *Conditions expérimentales.* — L'enregistrement doit se faire dans des conditions bien précises.

a. Il doit être indépendant de la vitesse de passage du ménisque, qui dans notre cas varie entre 0,01 et 1 cm/s, et dans une certaine mesure, du diamètre du tube employé.

b. La cote d'enregistrement du passage doit rester fixe dans l'espace à mieux que 1/100 de millimètre.

c. Le mouvement dans le tube ne doit en aucun cas être perturbé par la présence de rétrécissements ou autres changements de section.

2. *Montage optique et électronique.* — L'enregistrement précis de l'instant de passage n'est possible que si le système optique définit exactement la position du ménisque. Un montage remplissant parfaitement cette condition, a été réalisé par M. Fortier [1], il utilise la réflexion de la lumière sur le ménisque éclairé presque parallèlement à l'axe du tube. Le montage décrit ci-dessous, basé sur un principe analogue, utilise la réflexion quasi totale sur le ménisque d'un faisceau lumineux perpendiculaire à l'axe du tube. Cette réflexion ne se fait que si le tube est placé dans une cuve à faces parallèles contenant le même liquide.

L'image S' d'une source S est formée par la lentille L_1 dans un plan π, devant le tube T. Celui-ci se trouve dans une cuve à faces parallèles C. Une lentille L_2 forme l'image agrandie du ménisque M sur une fente fine F, par suite de la réflexion presque totale du faisceau incident sur le ménisque, l'image de ce dernier est très fortement contrastée et apparaît en noir sur fond très lumineux. La lumière issue de F est refocalisée par la lentille L_3 sur une photodiode P. Les petites dimensions de la surface sensible de celle-ci permettent d'y obtenir une forte concentration de lumière. La cellule photoélectrique doit être choisie en fonction de sa sensibilité, sa fidélité et surtout de son temps de réponse. L'élément photosensible commande un circuit bascule à transistors, à seuil réglable, qui fournit une impulsion rectangulaire à très court temps de montée, quand le courant photoélectrique I atteint une valeur I_1 dépendant du réglage du seuil.

3. *Fonctionnement.* — Dans nos conditions d'expérimentation, l'ensemble photoélectrique fonctionne à l'obscurcissement; le ménisque descend dans le tube, son image occulte progressivement la fente F, et le courant photoélectrique I décroît. *Ce courant* I *dépend uniquement de la position du ménisque par rapport au système optique et non de sa vitesse de passage.*

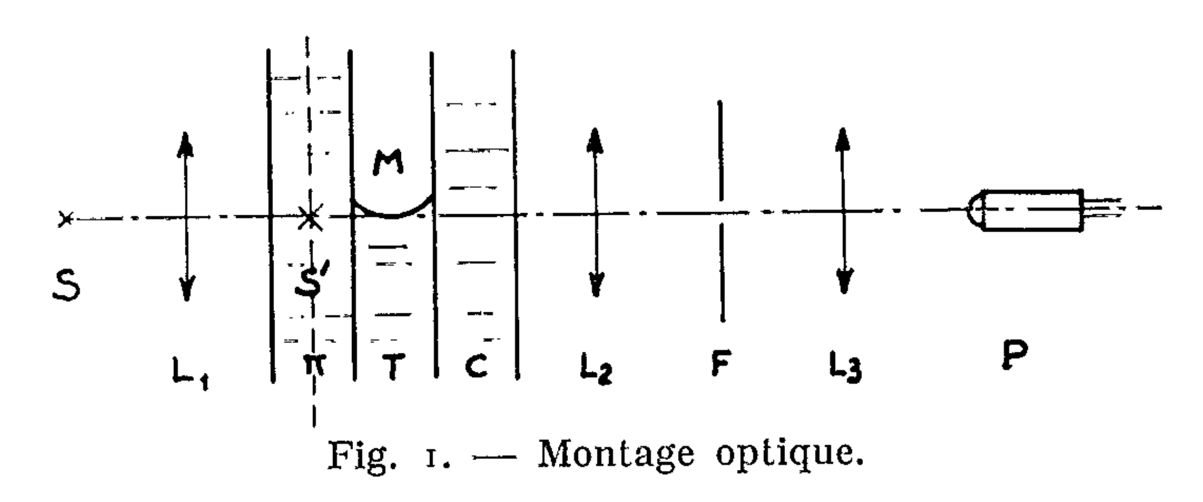


Fig. 1. — Montage optique.

Nous avons tracé les courbes représentant les variations du courant I en fonction du déplacement d du ménisque, pour différentes caractéristiques du système optique, distance focale f et grandissement G de la lentille L_2, ouverture O de la fente F. Ces courbes comportent une partie

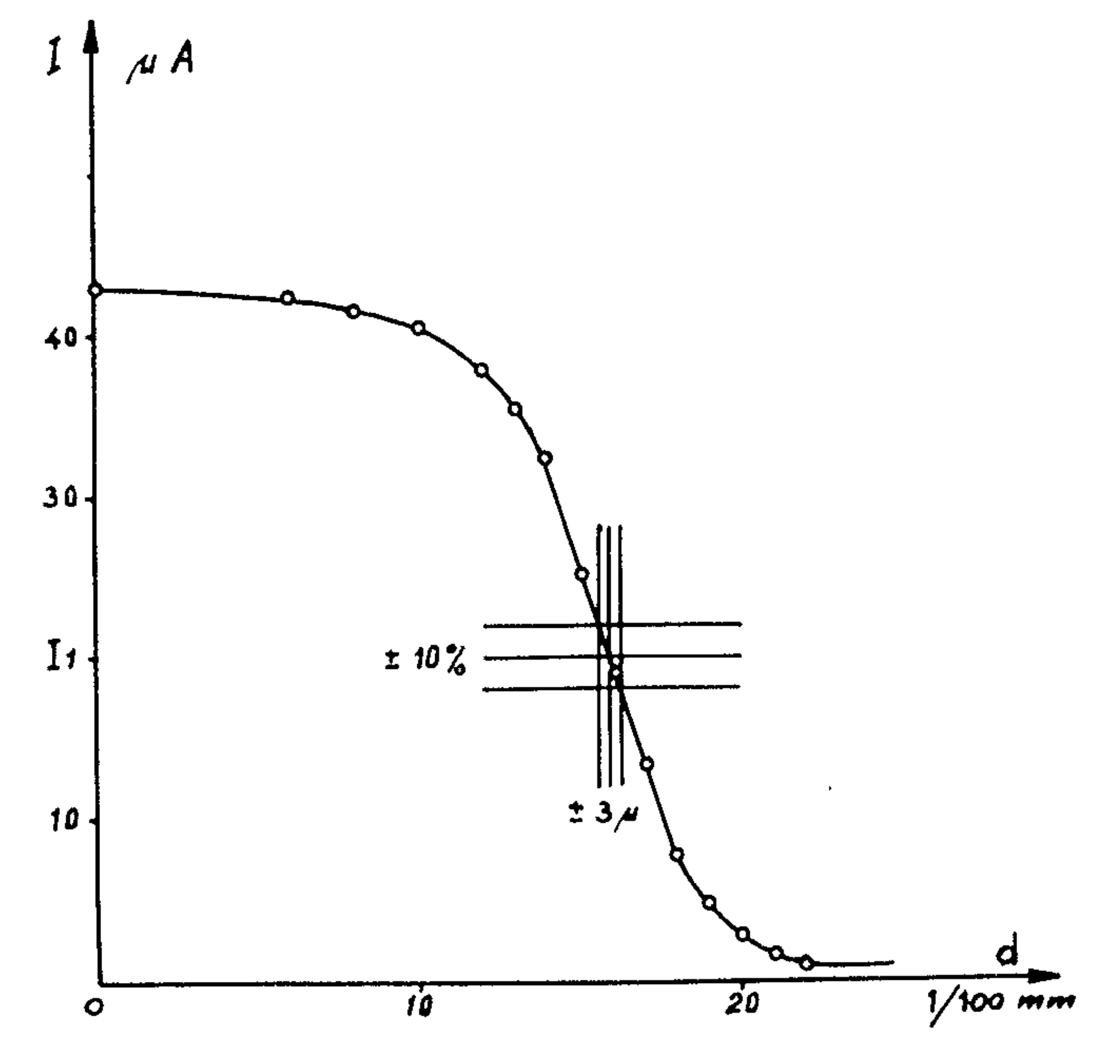


Fig. 2. — Variations de courant photoélectrique I en fonction du déplacement d.

rectiligne dont la pente représente la sensibilité du dispositif. Le seuil du circuit bascule est réglé de manière à amener le point de fonctionnement sur la partie rectiligne de la courbe de la figure 2.

Une variation de 12 μA de I correspond à un déplacement de 1/100 de millimètre. Une incertitude de $\pm$ 2 μA sur la valeur de I_1, ce qui repré-

sente une dérive de $\pm$ 10 % de l'ensemble, entraîne une incertitude de $\pm$ 3 μ sur la position du ménisque par rapport au système optique.

Des mesures directes, par déplacement micrométrique du ménisque et observation simultanée à l'oscillographe de la tension de sortie du circuit électronique, confirment ces valeurs.

4. *Utilisation.* — Deux barrières photoélectriques de ce type, associées à un chronomètre électronique à deux entrées, sont destinées à la mesure précise du temps d'écoulement d'un volume déterminé de liquide, dans un tube cylindrique entre deux hauteurs fixes.

(1) A. Fortier, *Contribution à l'étude de la viscosité de l'air et des gaz.* (*Publ. scient. et techn. Min. Air*, n° 111, 1937).

(*Laboratoire de Mécanique des Fluides, Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

MAGNÉTISME. — *Sur les propriétés magnétiques des différentes phases du système fer-étain.* Note de Mlle **Catherine Jannin**, MM. **Pierre Lecocq** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'analyse thermomagnétique et les examens cristallographiques ont permis de définir les propriétés magnétiques et structurales des phases : Fe_3Sn, Fe_3Sn_2, Fe_3Sn_3, FeSn et $FeSn_2$.

L'examen du diagramme fer-étain tel qu'il est donné par Hansen [1] révèle l'existence d'une solution solide d'étain dans le fer α et de cinq composés définis de formule : Fe_3Sn, Fe_3Sn_2, γ-FeSn, β-FeSn et $FeSn_2$. Les données relatives aux propriétés magnétiques sont fragmentaires : la solution solide α-Fe-Sn est ferromagnétique [1], $FeSn_2$ est antiferromagnétique [2], Fe_3Sn_2 est signalé comme ferromagnétique.

Des alliages Fe-Sn de teneur en étain variant de 0,5 en 0,5 %, de 0 à 100 %, ont été préparés par trois techniques différentes : dépôt électrolytique de fer sur amalgame d'étain, décomposition et réduction par l'hydrogène d'un mélange de sulfate de fer et d'étain, diffusion dans l'état solide de fer et d'étain en poudre. Ces trois méthodes ont permis de préparer directement ou grâce à l'application de traitements thermiques convenables les différentes phases du système FeSn.

L'étain forme avec le fer une solution solide de substitution dont la teneur maximale varie avec la température : de 1 % vers 400°C, elle atteint 6,5 % à 800°C. Cette substitution entraîne un abaissement du point de Curie qui passe de 765 à 753°C pour 6,5 % at. d'étain, tandis que le moment atomique du fer passe de 2,20 à 1,71 μ_B. Il faut remarquer que l'évolution du moment atomique est plus rapide que lors de la substitution par le germanium [4] mais que le point de Curie, dans les trois solutions solides, Fe-Si, Fe-Ge, Fe-Sn, subit un abaissement tout à fait comparable.

Nous avons établi que Fe_3Sn est ferromagnétique. Ce composé, stable entre 750 et 850°C cristallise dans le système $D_{0_{19}}$, comme Fe_3Ge et Mn_3Ge et, pas plus qu'eux, ne tolère d'écart à la composition stœchiométrique. Il est caractérisé par un point de Curie à 470°C et un moment de 1,90 μ_B par atome de fer. Une évolution régulière des points de Curie est à signaler entre les trois phases du type Fe_3M [5] : Fe_3C, 210°C; Fe_3Ge, 365°C; Fe_3Sn, 470°C, alors que le moment atomique moyen du fer est sensiblement le même (1,88 μ_B).

Asanuma [6] a donné pour la phase γ-FeSn une teneur de 44 % at. Sn, un point de Curie à 403°C et un moment de 1,8 μ_B par atome de fer. Nous avons trouvé que cette phase de structure B_{8_1} ($a = 4,230$ Å; $c = 5,208$ Å) contient 38 % at. Sn et ne tolère aucun écart de compo-

sition : la formule Fe_5Sn_3 peut lui être attribuée. Cette phase est ferromagnétique ($\theta_c = 310^oC$; moment = 1,81 μ_B par atome de fer).

Le composé Fe_3Sn_2 a bien la structure monoclinique proposée [7] ($a = 13,53$ Å; $b = 5,34$ Å; $c = 9,20$ Å) et ne présente pas d'écart de composition : il est stable entre 600 et 750°C. Il est ferromagnétique ($\theta_c = 339^oC$; moment = 2,15 μ_B par atome de fer).

La phase β-FeSn — que nous proposons d'appeler plus simplement FeSn — est stable jusqu'à 740°C. Elle cristallise dans le type hexagonal B_{35} ($a = 5,30$ Å; $c = 4,45$ Å) : elle tolère des écarts de composition stœchiométrique (48 à 51 % at. Sn). Elle n'est pas ferromagnétique.

Le composé le plus riche en étain est $FeSn_2$. Comme $FeGe_2$, $NiGe_2$, $CoGe_2$, elle appartient au type C_{16}, quadratique ($a = 6,593$ Å; $c = 5,321$ Å), ceci est en accord avec les déterminations de Russel [7]. Elle est stable jusqu'à 500° et signalée comme antiferromagnétique.

Nous nous proposons d'utiliser ces nouvelles données pour lever certaines obscurités qui existent dans le diagramme d'équilibre des alliages Fe-Sn.

(1) HANSEN ANDERKO, *Const. of binary alloys*, Mac Graw Hill Book Co., 1958.
(2) L. NÉEL, *Ann. Phys.*, 18, 1932, p. 87.
(3) K. KANEMATSU, K. YASUKOCHI et OHOYAMA. *J, Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 2350.
(4) P. LECOCQ et A. MICHEL, Société chimique de France, 1962, p. 1412.
(5) P. LECOCQ, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 85-116; *Thèse, Paris*, 1962.
(6) M. ASANUMA, *J. Phys. Soc. Japan*, 15, 1960, p. 1343.
(7) S. RUSSEL, T. R. KENNEDY, J. KOWITT et A. M. LYONS, *J. Chem. Soc.*, 1932, p. 2340-2342.

(*Laboratoire de Chimie minérale du Centre d'Orsay de la Faculté des Sciences de Paris.*)

DIFFRACTION ÉLECTRONIQUE. — *Appareil métallique démontable pour la diffraction des électrons de faible énergie.* Note (*) de MM. **Stanislas Goldsztaub** et **Bernard Lang**, présentée par M. Jean Wyart.

Des progrès importants ont été réalisés par L. H. Germer et coll. [1] en utilisant la postaccélération des électrons diffractés de faible énergie. Cette technique permet l'observation visuelle et la photographie des diagrammes.

Les appareils décrits jusqu'à présent étaient en verre scellé ou bien en verre avec un joint métallique supportant le cristal.

Il était intéressant de réaliser un appareil métallique entièrement démontable. Un tel appareil permettrait de disposer à l'intérieur différents dispositifs de façon à pouvoir exercer sur l'échantillon des actions physiques (clivage, contraintes mécaniques, traitements thermiques, etc.) et chimiques.

Le dispositif électronique adopté est similaire à celui utilisé par Germer [1] puis par J. J. Lander [2]. MM. L. H. Germer, J. J. Lander et A. U. Mac Rae ont bien voulu nous donner des renseignements utiles.

Il est constitué par un canon à électrons du type utilisé dans les tubes à ondes progressives qui produit un faisceau d'électrons de 500 V. Ce faisceau tombe sur un cristal dont le potentiel peut être réglé de façon que les électrons qui le frappent aient l'énergie désirée (comprise entre 0 et 500 V).

Les électrons diffractés par le cristal se dirigent vers une grille en forme de calotte sphérique centrée sur le cristal et qui crée un champ radial. Une deuxième grille identique, placée à 3 mm en arrière, est portée à un potentiel légèrement supérieur à celui de la cathode; elle joue le rôle de filtre de vitesse en arrêtant les électrons ayant subi une perte d'énergie appréciable. Les électrons filtrés sont postaccélérés vers un écran fluorescent métallique (également en forme de calotte sphérique) maintenu à un potentiel positif de 2 000 à 3 000 V. Cet écran est observé à travers les deux grilles par un hublot. Les grilles et l'écran sont en acier inoxydable et sont isolés au moyen de cristaux de corindon convenablement taillés.

L'enceinte cylindrique de l'appareil de diffraction est construite en acier inoxydable NS-22 S soudé sous argon et poli électrolytiquement. Les traversées de courant utilisent des scellements céramique-titane. L'étanchéité est assurée par des joints toriques en aluminium ainsi que par des joints à cisaillement en cuivre.

Le vide est produit par une pompe mécanique munie d'un piège à zéolite et une pompe ionique au titane de 40 l/s. Une fois cette dernière

amorcée, on isole la pompe primaire par une vanne métallique; c'est la pompe au titane seule qui continue le pompage en circuit fermé. Après un étuvage de l'ensemble pompe au titane et appareil de diffraction pendant 12 h à 300°C, on mesure un vide de 3.10^{-9} mm de mercure au moyen d'une jauge à ionisation Alpert.

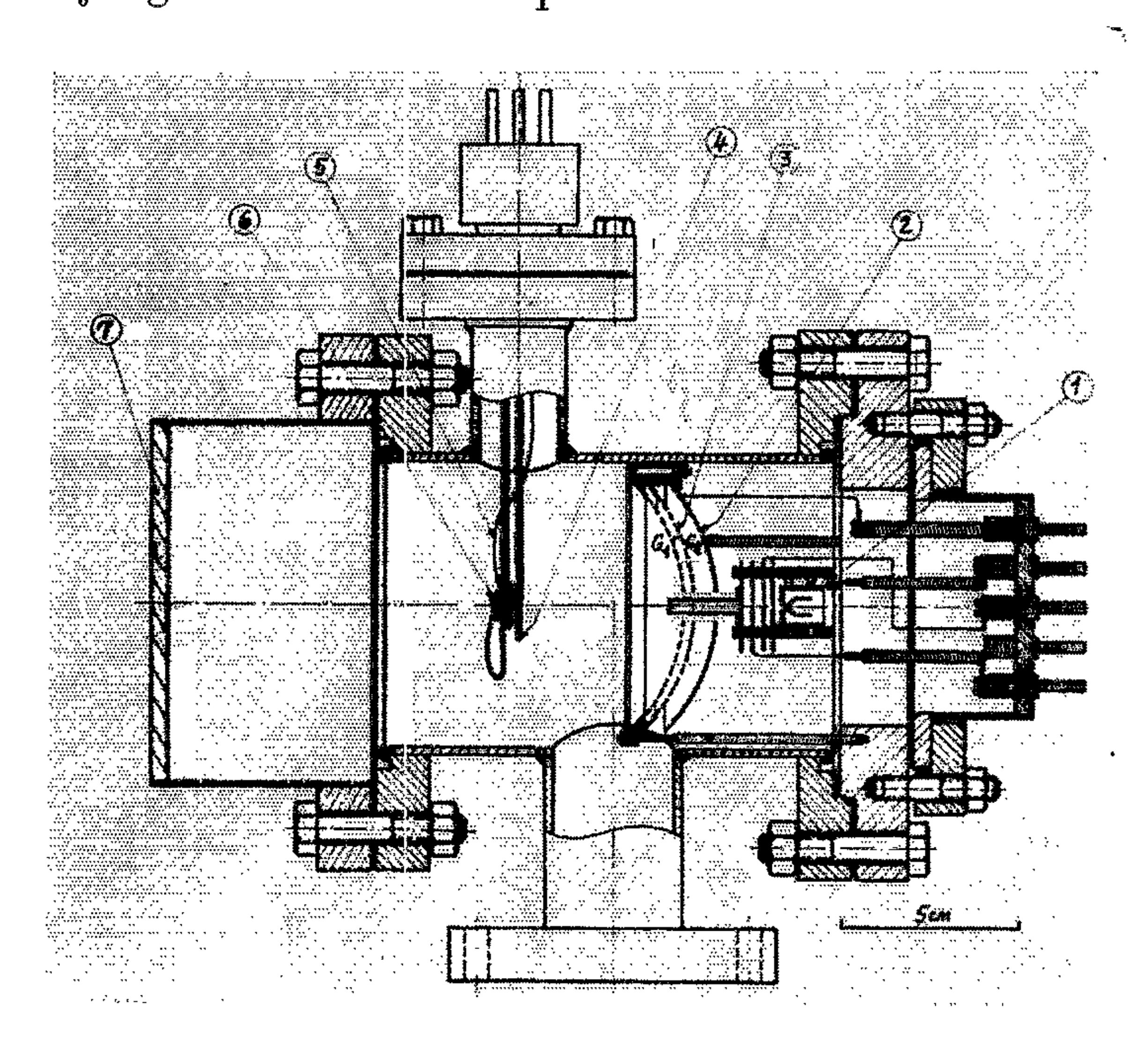


Fig. 1. — Plan de l'appareil.

(1) Canon à électrons; (2) Écran fluorescent; (3) Grilles G_1 et G_2; (4) Filament de tungstène; (5) Thermocouple; (6) Cristal; (7) Hublot d'observation.

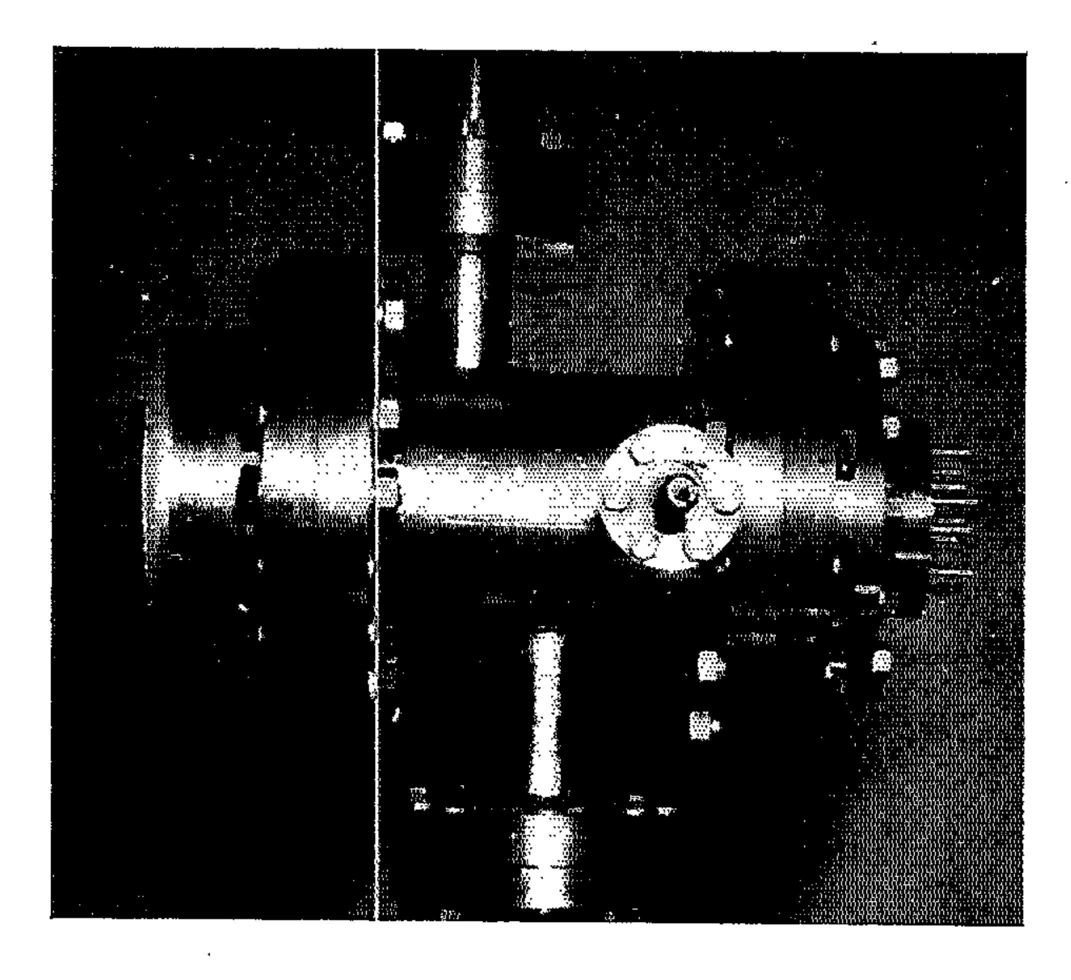


Fig. 2.

Pour essayer l'appareil, on a utilisé un cristal de nickel taillé suivant la face (110). Avant de le monter dans l'appareil, ce cristal a été poli électrolytiquement pour enlever la couche perturbée. Une boucle en fil

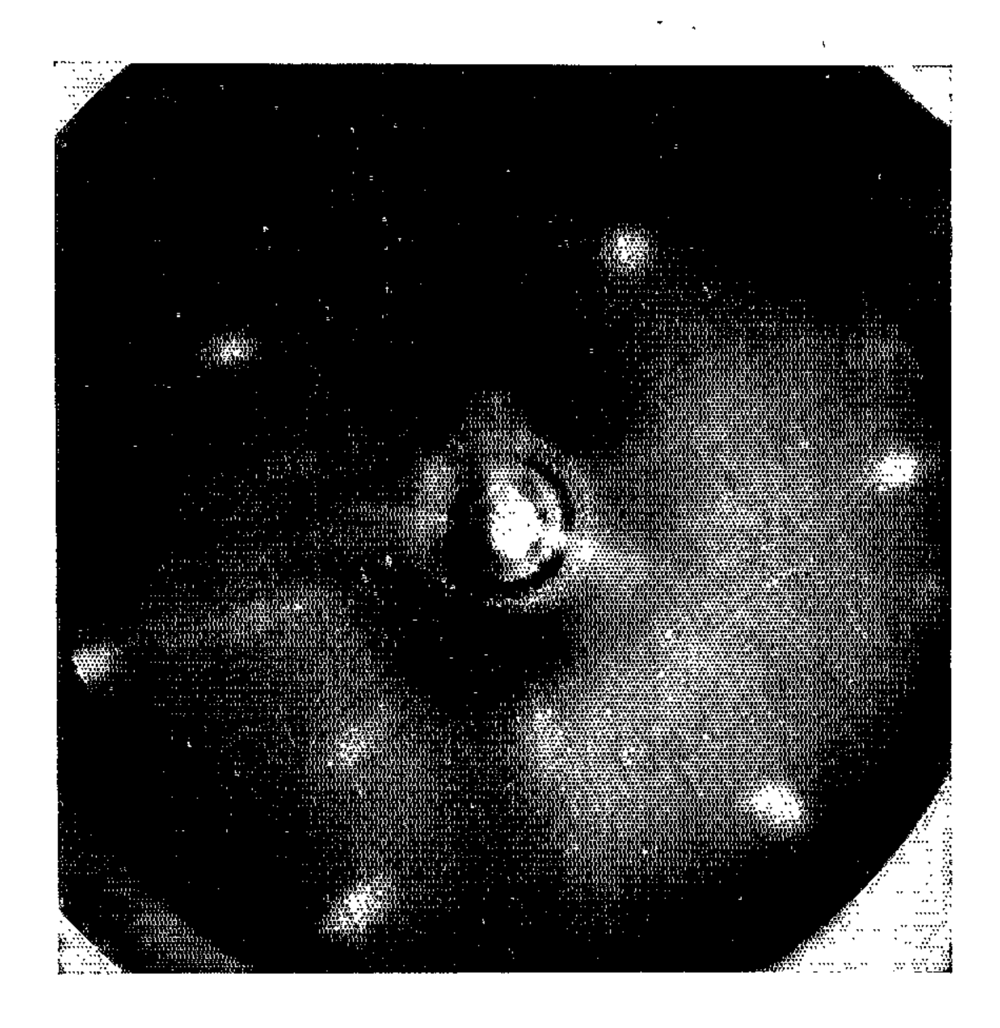


Fig. 3.

de tungstène entoure le cristal et permet de le dégazer par bombardement électronique. La figure 1 représente le plan de l'appareil et la figure 2 la vue extérieure.

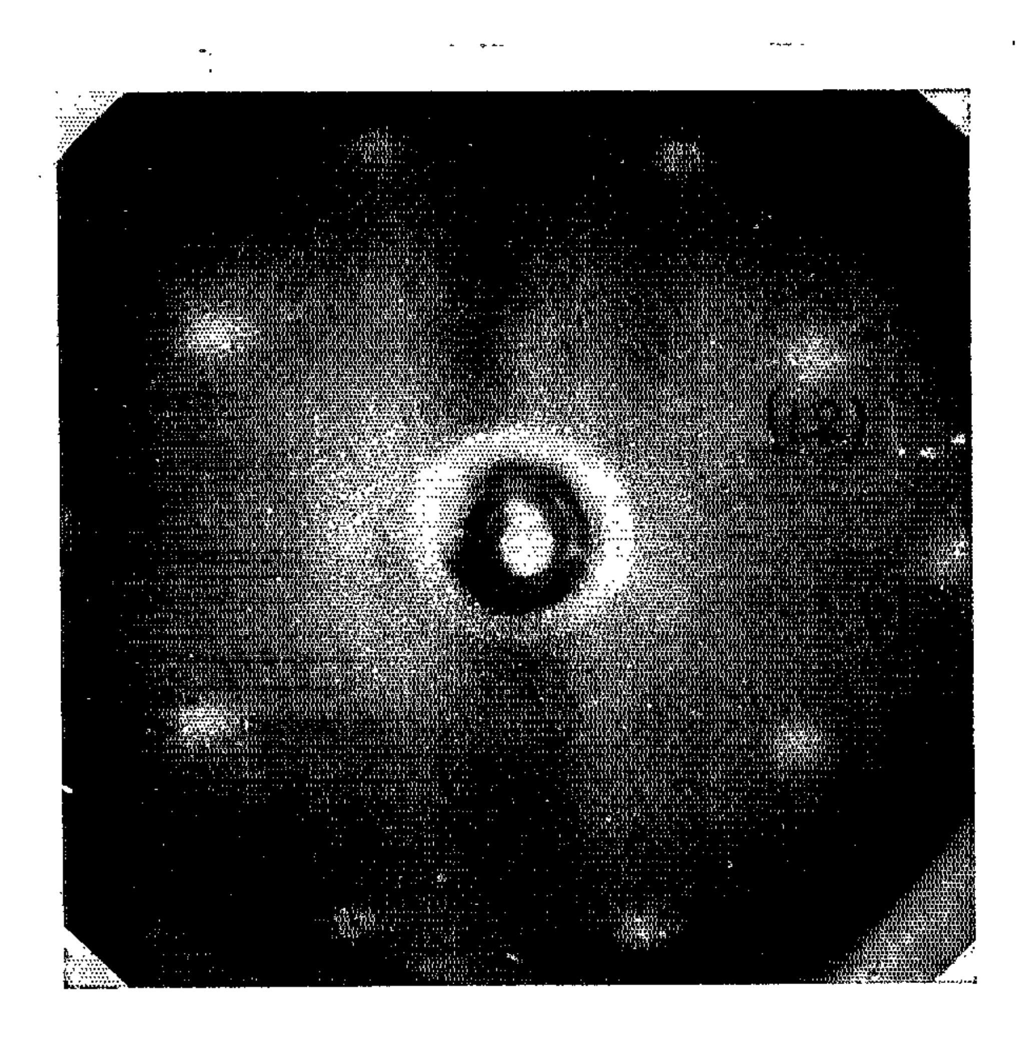


Fig. 4.

Cet appareil a permis d'obtenir une série de diagrammes de la face (110) du nickel, dont les figures 3 et 4 donnent exemples. Ils ont été obtenus dans les conditions suivantes :

	Fig. 3.	Fig. 4.
Énergie des électrons (V)	16	350
Potentiel de la grille G_1 (V)	100	500
» » G_2 (V)	14	18
» de l'écran (V)	2 500	2 500

Un appareil plus perfectionné, muni notamment de réglages du cristal et d'un dispositif de clivage, est à l'étude.

(*) Séance du 2 septembre 1963.
(1) E. J. SCHEIBNER, L. H. GERMER et C. D. HARTMAN, *Rev. Sc. Instr.*, 31, 1960, p. 112; L. H. GERMER et C. D. HARTMAN, *Ibid.*, 31, 1960, p. 784.
(2) J. J. LANDER, J. MORRISON et F. UNTERWALD, *Rev. Sc. Instr.*, 33, 1962, p. 782.

(*Laboratoire de Minéralogie, Faculté des Sciences de Strasbourg.*)

OPTIQUE. — *Localisation de l'émission d'une source cylindrique par observation latérale.* Note (*) de M. **Maurice Capet**, présentée par M. Francis Perrin.

Pour inverser l'intégrale d'Abel nous utilisons un développement en série en fonction des puissances du rapport de l'ordonnée du point d'observation au rayon de la source. Prenant pour exemple une distribution rapidement variable au centre, nous comparons les résultats fournis par diverses méthodes.

La détermination de la variation radiale de l'émission I (r) d'une source parfaitement cylindrique oblige à inverser l'intégrale d'Abel donnant la variation avec la hauteur d'observation de la brillance de la source,

$$\mathrm{B}(h) = 2\int_{r=h}^{\mathrm{R}} \frac{\mathrm{I}(r)\,r}{\sqrt{r^2 - h^2}}\,dr. \tag{1}$$

De nombreuses méthodes numériques [(1) à (4) entre autres] utilisent un découpage de la source en zones cylindriques concentriques; supposant que, dans chacune d'elles, l'intensité ou la brillance varient suivant des lois simples on peut à partir de la formule (1) ou de son inverse (5),

$$\mathrm{I}(r) = -\frac{1}{\pi}\int_{r=h}^{\mathrm{R}} \frac{\mathrm{B}'(h)}{\sqrt{h^2 - r^2}}\,dh, \tag{2}$$

calculer des séries de coefficients qui, multipliés par la suite des valeurs discrètes mesurées de B (h) fournissent un nombre égal de valeurs de I (r).

Pour améliorer la précision on peut, soit augmenter le nombre des zones, soit augmenter dans chacune d'elles l'ordre du contact de la distribution approchée à la distribution réelle. A la limite on est conduit à prendre un développement en série, soit (6) en fonction des puissances de $\mathrm{R}^2 - h^2$, ce qui simplifie le calcul des intégrales (1) et (2), mais définit assez mal B (h) au voisinage de $h = 0$, et suppose que B (R) = I (R) = 0, soit en fonction de h^2/R^2.

Nous posons

$$\mathrm{I}(r) = \sum_{n=0}^{\mathrm{N}} \mathrm{A}\,n\left(\frac{r}{\mathrm{R}}\right)^{2n}.$$

Portant dans (1) on calcule (7) les coefficients Cn du développement en série de la fonction

$$\mathrm{C}(h) = \frac{\mathrm{B}(h)}{2\sqrt{\mathrm{R}^2 - h^2}} = \sum_{n=0}^{\mathrm{N}} \mathrm{C}n\left(\frac{h}{\mathrm{R}}\right)^{2n},$$

$$\mathrm{C}n = \sum_{k=0}^{\mathrm{N}-n} \mathrm{A}_{n+k}\,\frac{(k)\,!!}{[2(n+k)+1][n+k)\,!!]},$$

inversant cette série, on montre que

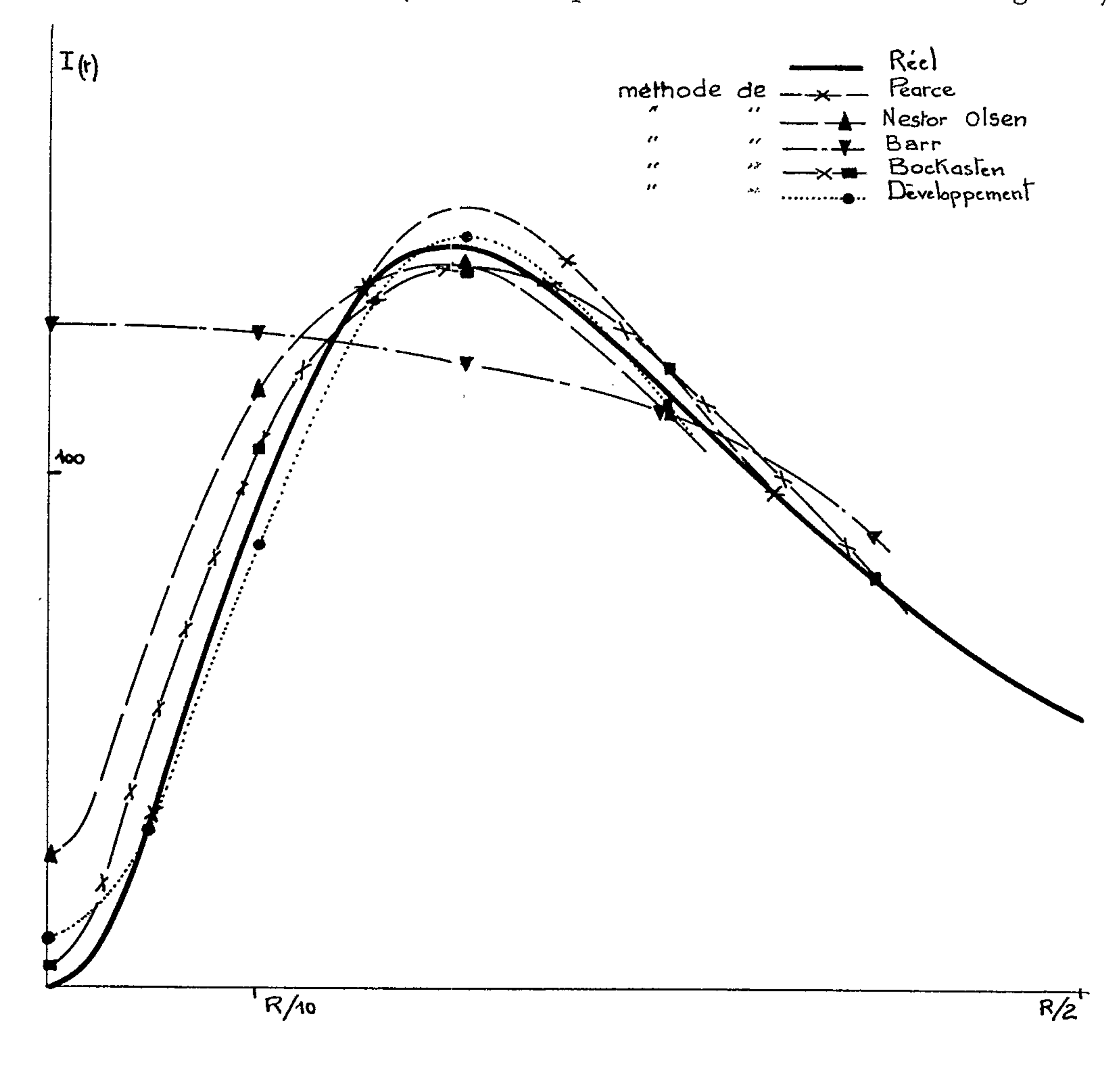
$$I(r) = -\sum_{n=0}^{N} \alpha_n \left(\frac{r}{R}\right)^{2n} \sum_{k=0}^{N-n} \gamma_{N-k} C_{n+k},$$

α et γ étant des coefficients purement numériques rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

n, k.	$\gamma_{N-K} \cdot 10^{+2}$.	α_n	n, k.	$\gamma_{N-K} \cdot 10^{+2}$.	α_n.
0	100	1	6	2,0508	2,9326
1	50	1,5	7	1,6113	3,1421
2	12,5	1,875	8	1,3092	3,3385
3	6,25	2,1875	9	1,0910	3,5239
4	3,90625	2,4609	10	0,66795	3,7001
5	2,7344	2,7070			

Dans le cas où la fonction B (h) n'est pas développable simplement sur le domaine (o, R) on peut considérer la source comme la superposition de deux sources fictives (dont l'une peut avoir une « brillance » négative).



A titre d'exemple nous avons calculé I (r) supposé donné par la formule

$$I(r) = \left(\frac{1}{\frac{R^2}{25}} - \frac{1}{\frac{R^2}{25} + r^2} \right) \left(\frac{1}{\frac{R^2}{25} + r^2} - \frac{1}{R^2 + \frac{R^2}{25}} \right),$$

puis B (h) à l'aide de l'égalité (1).

La figure représente les résultats obtenus par application de la méthode proposée ci-dessus et par les méthodes décrites dans [(1) à (4)]. On constate qu'un nombre limité de valeurs expérimentales permet d'obtenir une précision suffisante, que la connaissance d'une expression analytique de I (r) permet de déterminer sans ambiguïté les positions des extremums et que, d'autre part, les calculs numériques allégés, peuvent être faits à la règle avec une précision suffisante.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(1) W. J. PEARCE, *Conference on Extremely high temperatures*, John Wiley and Sons, New York, 1958, p. 123-134.

(2) O. H. NESTOR et H. N. OLSEN, *S. I. A. M. Rev.*, 2, n° 3, 1960, p. 200-207.

(3) K. BOCKASTEN, *J. Opt. Soc. Amer.*, 51, n° 9, 1961, p. 943-947.

(4) W. L. BARR, *J. Opt. Soc. Amer.*, 52, n° 8, 1962, p. 885-888.

(5) *Voir*, par exemple, E. C. TITCHMARSH, *Introduction to Fourier Integrals*, Oxford University Press, New York, 1948, 2e édit., p. 331.

(6) M. P. FREEMAN et S. KATZ, *J. Opt. Soc. Amer.*, 50, n° 8, 1960, p. 826-830.

(7) Tous les calculs sont développés dans le rapport EUR-CEA-FC n° 231.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence de la plasticité du monocarbure de tungstène.* Note de MM. **Jacques Corteville** et **Louis Pons**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Bien que connus pour leur fragilité, les cristaux de WC peuvent se déformer plastiquement à froid. Nous avons pu le mettre en évidence au cours d'essais de microdureté et de rayures sur des surfaces convenablement polies et attaquées.

Dans une Note précédente, l'un d'entre nous avait montré (1) quelle pouvait être la fragilité superficielle des carbures de tungstène frittés avec un liant de cobalt. Au cours d'essais de frottement, les cristaux de carbure de tungstène pouvaient se fissurer sur une profondeur faible par rapport aux dimensions du cristal; ces fissures pouvaient disparaître, puis faire place à de nouvelles fissures d'orientation différente sur le même cristal, mettant ainsi en évidence un processus particulier de destruction.

On a voulu poursuivre ici l'étude des propriétés mécaniques des cristaux de WC par des essais de microdureté et de rayures. Ces essais ont permis de révéler la plasticité de ces cristaux à froid.

Jusqu'à présent la déformation permanente d'éprouvettes de carbures de tungstène frittés avec du cobalt, soumises à des essais à froid de traction, de compression ou de flexion, n'avait pas pu être observée, pour des teneurs en cobalt inférieures à 10 % (2). Toutefois, à 500°C, de faibles déformations plastiques avaient pu être mises en évidence avant rupture pour des alliages à 6 % de cobalt (3). Aux teneurs en cobalt supérieures à 10 %, les déformations permanentes observées pouvaient être attribuées au cobalt seul qui présentait des glissements accentués (4).

On a effectué ici des essais sur des éprouvettes de carbure de tungstène frittées sans liant avec des grains atteignant 50 μ. Les surfaces avaient été préalablement polies avec des pâtes à base de diamant dans le but d'éliminer au maximum l'écrouissage superficiel.

Les empreintes de microdureté ont été faites avec un diamant Vickers sous des charges de 130 g, après une attaque électrolytique au bichromate de sodium à 2 %. La première empreinte (*fig.* 1) révèle plusieurs fissures d'aspect sinueux et ne présentant pas de direction cristallographique, ce qui est en accord avec nos observations antérieures (1). Indépendamment, on observe un certain nombre de lignes de glissement parallèles, au voisinage de l'empreinte très déformée. Une seconde empreinte (*fig.* 2) révèle que les glissements peuvent s'effectuer au moins dans trois plans différents du cristal de WC qui possède un système cristallographique hexagonal simple.

Les essais de rayures ont été effectués avec une pointe de diamant Vickers (charge de 50 g) sous laquelle une éprouvette a été déplacée rapidement. Une attaque au mélange 1/3 acide fluorhydrique, 2/3 acide

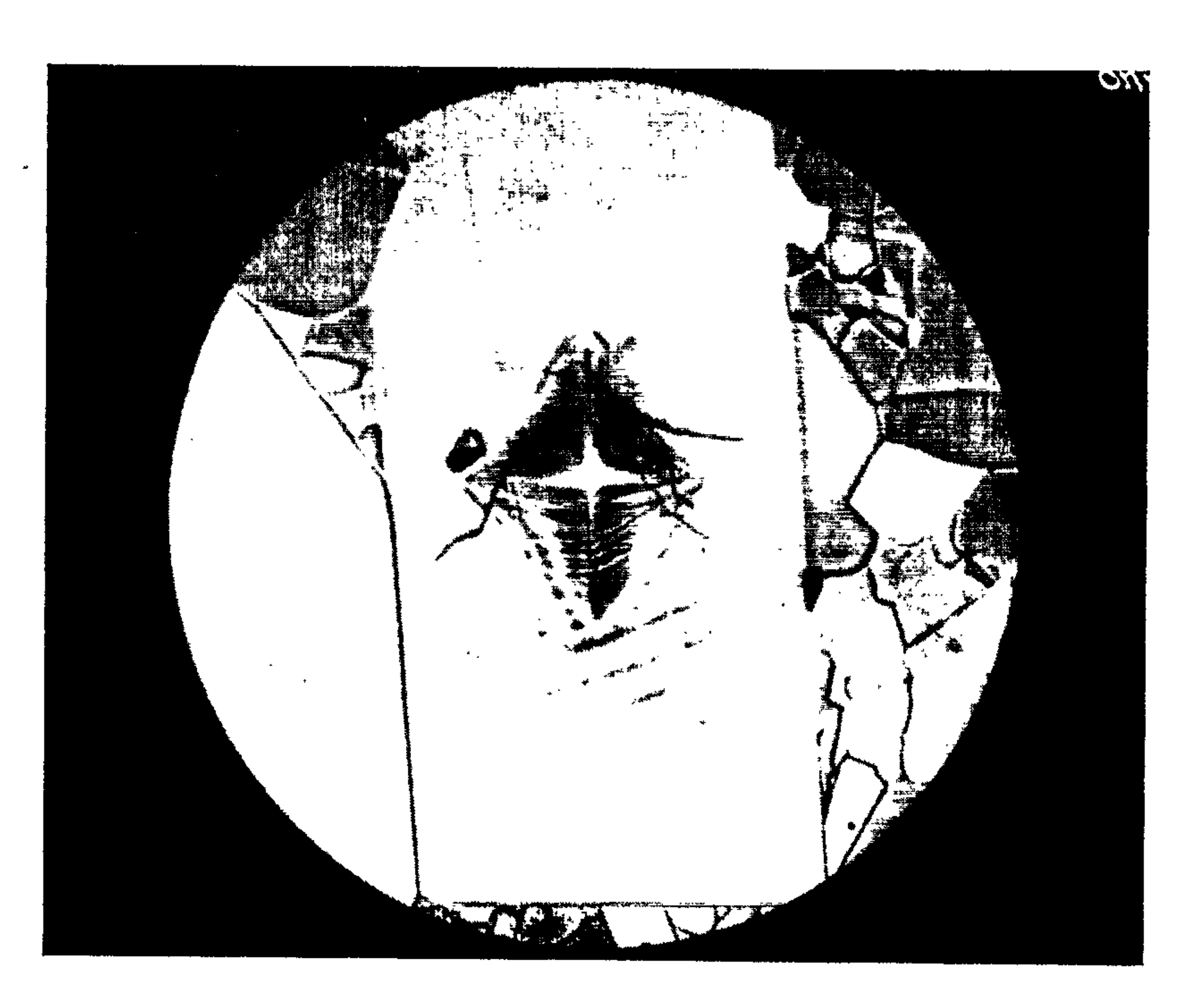


Fig. 1.

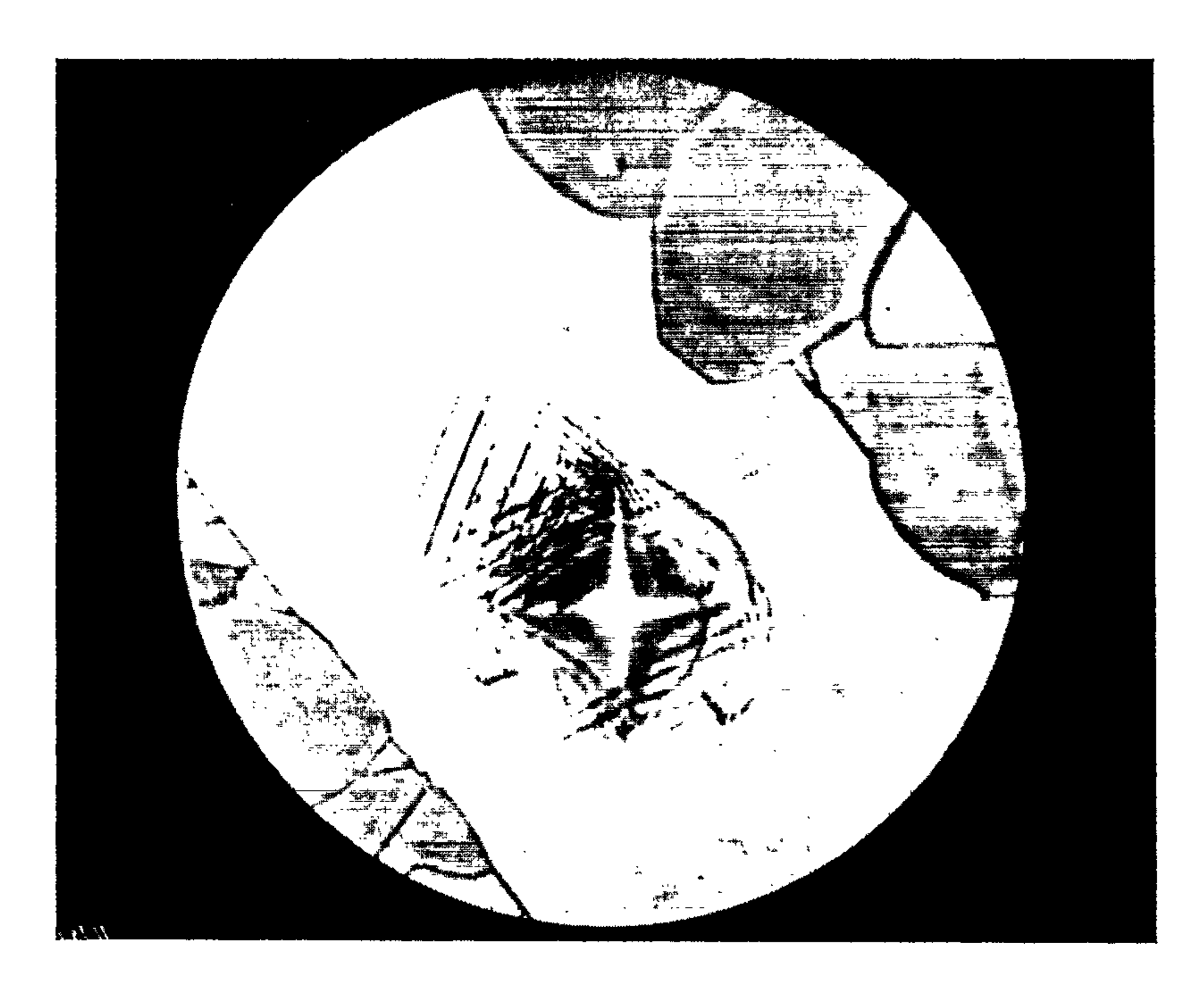


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Essais de microdureté. Charge : 130 g.
Attaque électrolytique au bichromate de sodium à 2 % (G × 2 000).

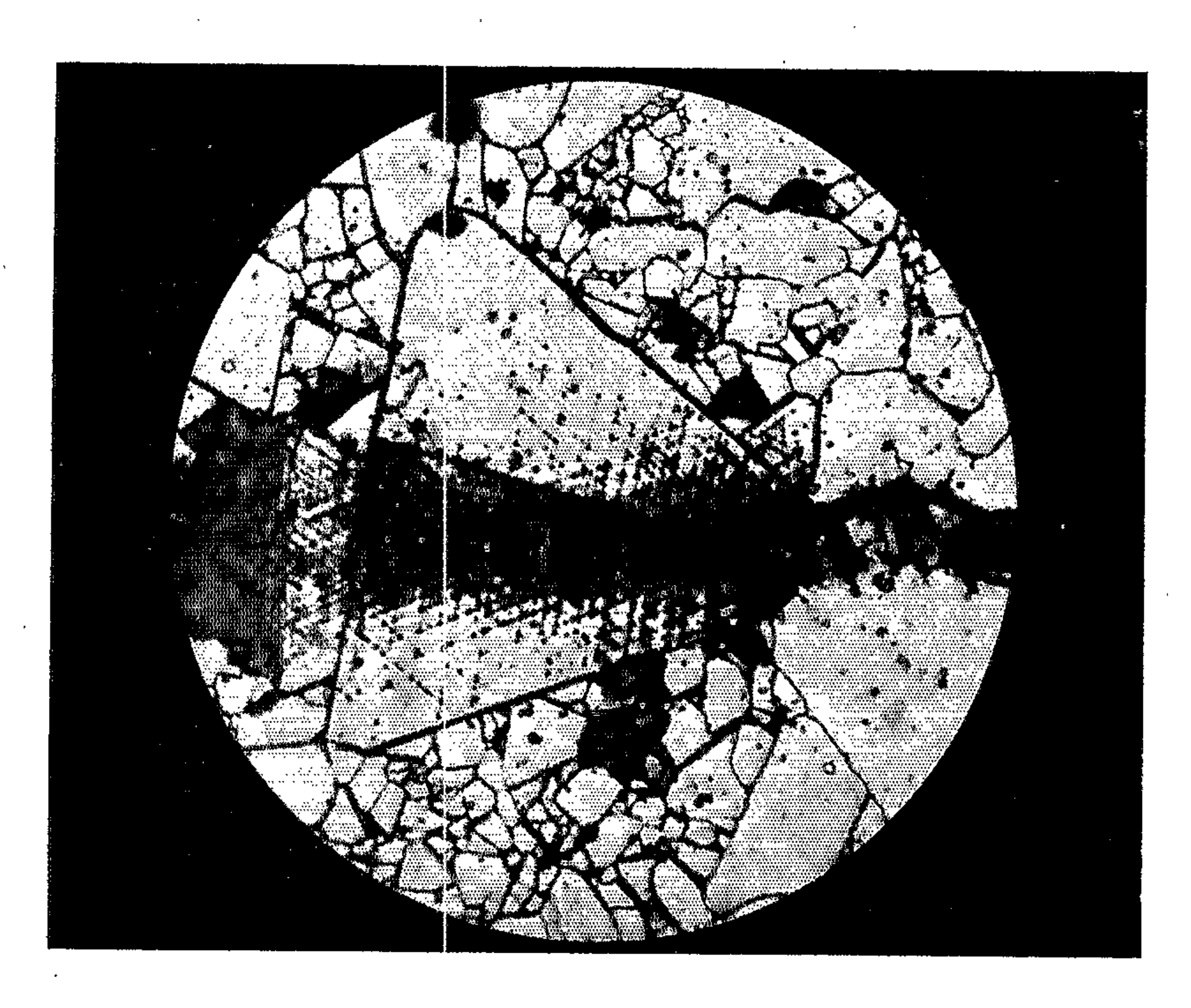


Fig. 3.

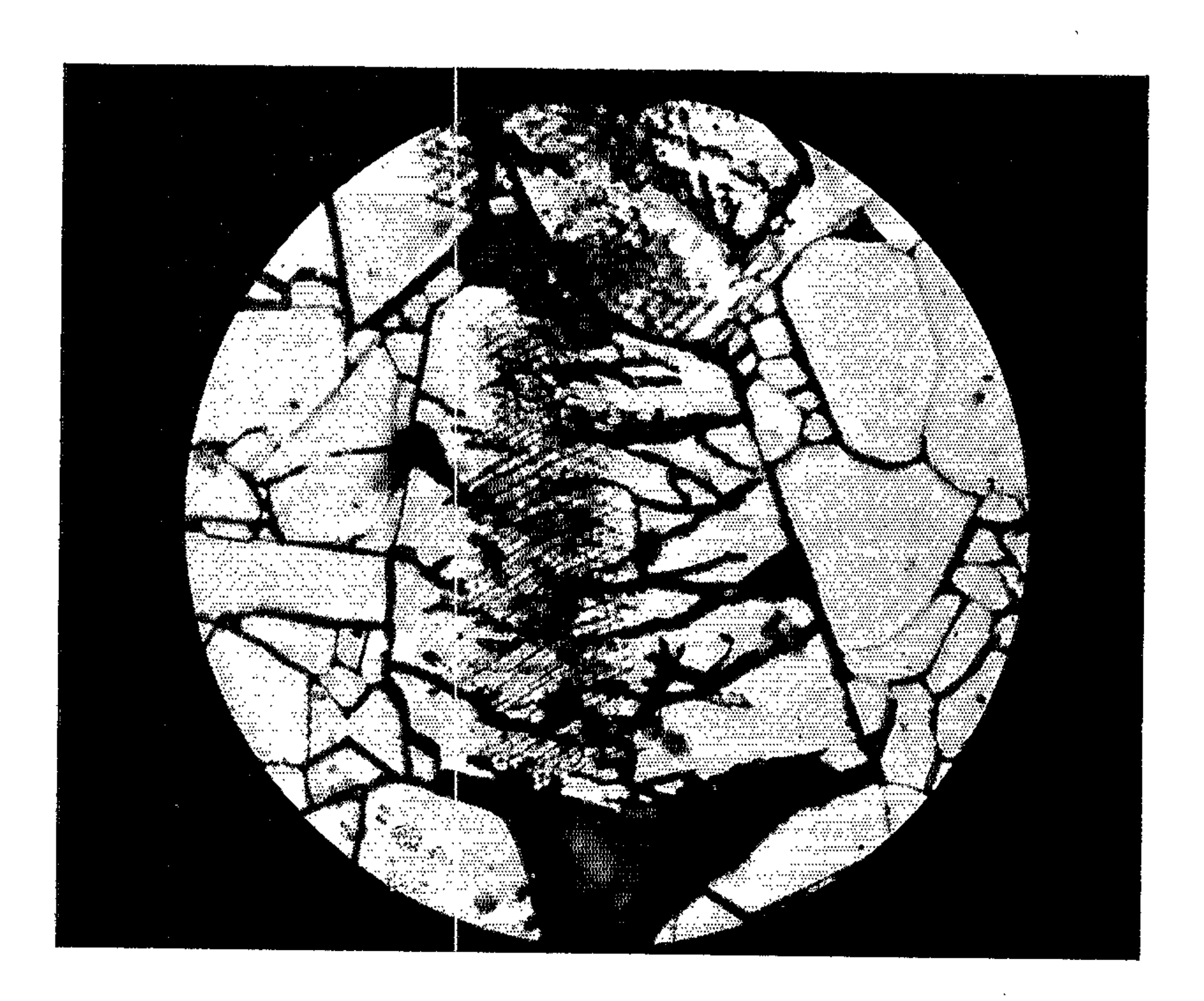


Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Essais de rayures avec une pointe de diamant Vickers, Charge : 50 g. Attaque au mélange 1/3 acide fluorhydrique, 2/3 acide nitrique (G × 1500).

nitrique, a ensuite été effectuée. La figure 3 présente un cristal rayé dans sa partie centrale et sur lequel des figures de corrosion révèlent les points d'émergence des dislocations isolées. Les lignes de glissement peuvent également être révélées sur un cristal fracturé au cours du même essai (*fig.* 4). Ces fractures élargies par l'attaque acide sont dues au choc de la pointe de diamant qui a arraché un fragment du cristal. De tels résultats peuvent être rapprochés de ceux obtenus suivant une technique voisine sur des surfaces de cristaux ioniques (5).

Une étude est en cours pour déterminer à partir de ces résultats, et en orientant les cristaux, les systèmes de glissement de WC.

Il est certain que la plasticité qu'on a mise en évidence doit jouer un rôle important au cours du frittage. Elle explique aussi que les microfractures observées au cours des essais de frottement se soient limitées à une zone très partielle du cristal.

(1) L. Pons, J. Chevillon et P. Steff, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2100.
(2) W. Dawihl, *Z. Tech. Physik*, 21, 1940, p. 336.
(3) W. Dawihl et B. Frisch, *Archiv. F. D. Eisenhuettenwesen*, 1962, p. 33.
(4) C. Nishimatsu et J. Gurland, *Trans A. S. M.*, 52, 1960, p. 469.
(5) R. P. Steijn, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 419.

(*Laboratoire de Physique et de Technologie des surfaces, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, Seine-et-Oise.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Recherches sur la structure cristalline de la curite.* Note (*) de M. **Jean Protas**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure de ce minéral a été déterminée à partir des projections de Patterson sur les plans (001), (100) et des projections généralisées de Patterson obtenues à partir des strates *hk* 1 et *hk* 2. Les positions des atomes lourds ont été affinées par la méthode des moindres carrés, appliquée aux réflexions *hk* 0, *hk* 1, *hk* 2, *hk* 4 et 0 *kl*. La structure est composée de couches d'atomes d'uranium dont le plan moyen est perpendiculaire à l'axe *a*. Les atomes de plomb sont répartis statistiquement entre les couches.

La curite, $3\,PbO.8\,UO_3.5\,H_2O$, appartient au groupe des oxydes doubles d'uranium hydratés. Le cristal, ayant servi à cette étude, provient du spécimen n° 631 LMSP (Katanga), conservé au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de la Sorbonne. Il se présente sous la forme d'une aiguille prismatique à section carrée, allongée suivant *c*, de 1 mm de longueur et de quelques centièmes de millimètres d'épaisseur. Le minéral appartient au système orthorhombique avec les caractéristiques suivantes :

$$a = 12,58 \pm 0,05\ \text{Å}; \quad b = 13,01 \pm 0,05\ \text{Å}; \quad c = 8,40 \pm 0,03\ \text{Å}; \quad V = 1375\ \text{Å}^3;$$

$$D_m = 7,37 \pm 0,07\ \text{g/cm}^3; \quad D_x = 7,36 \pm 0,07\ \text{g/cm}^3; \quad Z = 2.$$

L'étude de la symétrie du réseau réciproque, au moyen de diagrammes de Weissenberg, conduit aux groupes P nam (n° 62) ou P na 2_1 (n° 33), qui confirment les résultats obtenus antérieurement [1], [2], [4].

Les intensités des taches de diffraction intégrées ont été mesurées par la méthode des films multiples, sur une série de strates équiinclinées, normales à l'axe *c*, ainsi que sur la strate 0 *kl*. On a donné aux extinctions fortuites la moitié de la plus faible valeur observable. Les valeurs mises à l'échelle relative, ont été corrigées du facteur de Lorentz — polarisation. La méthode statistique de Wilson a permis d'obtenir les valeurs approchées des facteurs d'échelle K et de température générale isotrope B. L'absorption a été négligée.

Résolution de la structure. — La projection sur le plan (001) possède la même symétrie (*p* 2 *gg*), quel que soit le groupe spatial choisi. Normale à la direction d'allongement, elle permet également d'obtenir des intensités mesurées entachées d'erreurs minimales. On a donc cherché à résoudre la structure sur cette projection.

Les coordonnées des atomes d'uranium ont été obtenues par la méthode des superpositions, appliquée à la projection de Patterson (001). Cette méthode a pu être utilisée parce que seuls les pics engendrés par les distances U-U sont importants et son emploi a été facilité parce que ces mêmes atomes sont superposés deux à deux dans la direction de *c*, comme on le verra plus loin. Ces coordonnées, ainsi que les variables K et B, ont ensuite été affinées par la méthode des moindres carrés. Une série

« différence » a précisé la position des six atomes de plomb. On constate que ceux-ci sont statistiquement répartis dans deux types de sites : Pb_1 et Pb_2.

Les coordonnées z des atomes d'uranium ont été déterminées en étudiant la projection de Patterson sur le plan (100) et les projections de Patterson généralisées, obtenues à partir des strates $hk\,1$ et $hk\,2$.

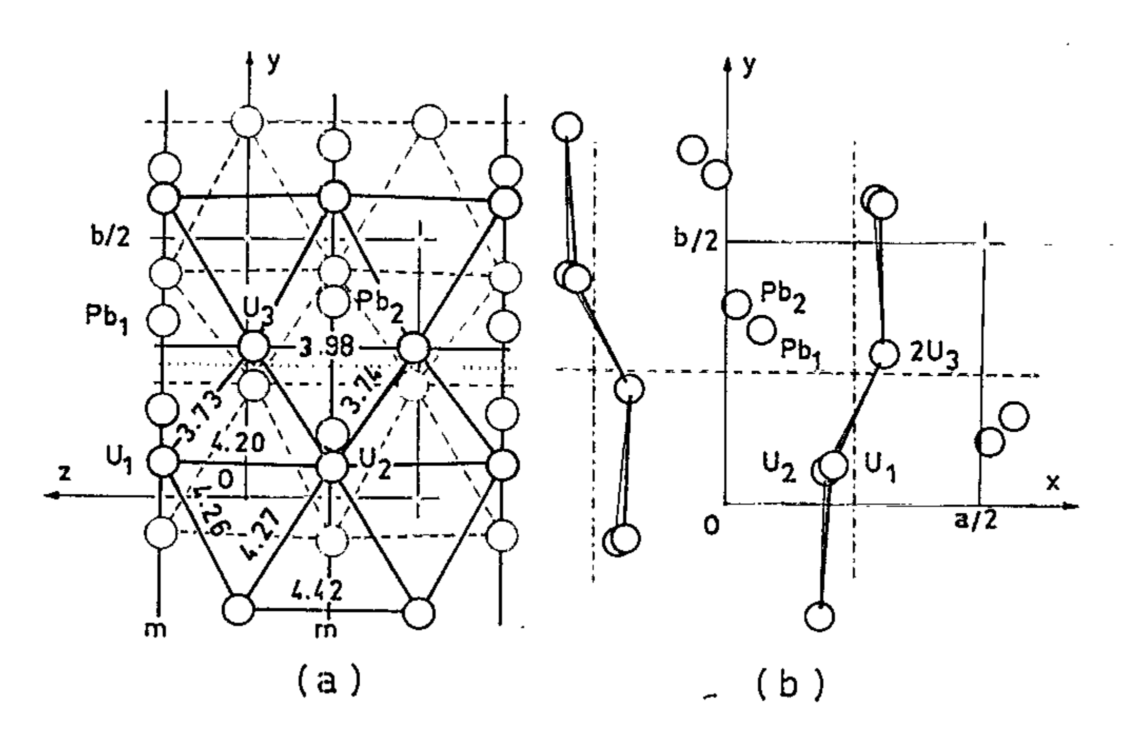
Les intensités mesurées sur la strate $0\,kl$ sont entachées d'erreurs systématiques considérables dues à l'absorption anisotrope suivant les axes b et c pendant la rotation autour de l'axe a. Néanmoins, les coordonnées z des atomes d'uranium ont pu être facilement déterminées en tenant compte des résultats de la projection sur le plan (001) et en supposant le groupe centro-symétrique. L'examen des séries « différence » a permis de déduire les positions des atomes de plomb. En fin d'affinement, le facteur résiduel R s'est stabilisé à 0,36, ce qui traduit l'importance des erreurs systématiques engendrées par l'anisotropie de l'absorption.

TABLEAU I.

		$hk0$.	$hk1$ (*).	$hk2$.	$hk4$.	$0kl$.
U_1	x	0,203	0,209	0,208	0,212	-
	y	0,071	0,078	0,072	0,073	0,077
	z	-	0,250	0,250	0,250	0,250
U_2	x	0,203	0,196	0,197	0,194	-
	y	0,071	0,066	0,068	0,068	0,065
	z	-	−0,250	−0,250	0,250	−0,250
U_3	x	0,303	0,307	0,301	0,302	-
	y	0,285	0,288	0,285	0,285	0,287
	z	-	−0,012	−0,012	−0,015	−0,014
Pb_1	x	0,066	0,066	0,066	0,066	-
	y	0,333	0,331	0,330	0,330	0,341
	z	-	0,250	0,250	0,250	0,250
Pb_2	x	0,018	0,017	0,021	0,020	-
	y	0,378	0,379	0,375	0,375	0,357
	z	-	−0,250	−0,250	−0,250	−0,250
R		0,145	0,145	0,169	0,180	0,361

(*) La différence entre les sites Pb_1 et Pb_2 contribue pour une part importante aux facteurs de structure de la strate $hk\,1$. En effet, les atomes U_1 et U_2 ont une contribution résultante F_{hkl} presque nulle lorsque $l = 1$, car ils sont pratiquement superposés dans la direction de l'axe c. L'atome U_3, dont la coordonnée z est presque nulle, conduit à un résultat analogue. La seule contribution importante provient des atomes Pb_1 et Pb_2. Le calcul d'affinement a donc été effectué en tenant compte de la différence des sites Pb_1 et Pb_2 : Pour la rapidité du calcul, on a identifié l'anomalie du site Pb_2 à un défaut de plomb. Le facteur de diffusion atomique de l'atome Pb_2 a été multiplié par un facteur de pondération m, déterminé par la méthode des moindres carrés au cours de l'affinement de la strate $hk\,0$ (m = 0,250 au lieu de 0,375 dans le cas d'une occupation statistique normale).

Les résultats des projections (001) et (100) ont été vérifiés par l'interprétation des projections de Patterson généralisées obtenues à partir des strates *hk* 1 et *hk* 2. La projection de Patterson généralisée correspondant à la strate *hk* 1 montre que tous les pics dus aux distances U-U disparaissent, ce qui signifie que dans la structure, des atomes d'uranium sont situés à des cotes *z* différant de 0,25, ou bien que deux atomes d'uranium superposés dans la direction de l'axe *c*, sont séparés par une distance $z/2$. L'arrangement des atomes d'uranium dans la maille répond à ces deux conditions. Cette interprétation se confirme pour la projection de Patterson généralisée obtenue à partir de la strate *hk* 2.



Projection de la structure : *a*. Sur le plan (100); *b*. Sur le plan (001).

Les facteurs de structure observés sur les strates *hk* 1, *hk* 2 et *hk* 4 ont été introduits dans des calculs d'affinement tridimensionnels, par la méthode des moindres carrés, en supposant le groupe centro-symétrique. Les coordonnées définitives des atomes indépendants ainsi que le facteur résiduel relatif à chaque strate, sont exprimés dans le tableau I.

Particularités des sites occupés par le plomb. — Le calcul d'affinement des positions atomiques sur la projection (001), effectué avec une répartition statistique à parts égales des six atomes de plomb entre deux sites Pb_1 et Pb_2, conduit à un facteur résiduel $R = 0,145$. La carte « erreur » de la densité électronique montre alors une dépression sensible sur la position Pb_2, alors qu'aucun pic ne subsiste à l'emplaçement des autres atomes, et en particulier sur le site Pb_1. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette anomalie: — Le site Pb_2 est occupé, ou partiellement substitué, par un autre type d'atomes de numéro atomique plus faible; — statistiquement, la proportion de plomb occupant ce deuxième site est inférieure à celle du premier. Dans ces conditions, la maille élémentaire contiendrait moins de six atomes de plomb; — les atomes de plomb du site Pb_2 peuvent occuper plusieurs positions à l'intérieur du site.

Une analyse qualitative, effectuée à l'aide de la microsonde électronique de Castaing (Analyste : M. J. Bahezre, Ingénieur au B. R. G. M.), ne révèle d'autre élément métallique important que l'uranium et le plomb. Dans ces conditions, il est certain que ce site particulier n'est pas occupé par un autre type d'atomes. Le nombre peu élevé d'analyses chimiques et de mesures de la densité, la quasi impossibilité d'atteindre les atomes d'oxygène à l'aide de la diffraction des rayons X, sont autant de facteurs qui ne permettent pas actuellement de faire un choix certain entre les différentes hypothèses. Notons néanmoins qu'un affinement des positions atomiques, effectué sur la projection (001) d'un cristal de curite provenant d'un échantillon différent (nº DB 59 LMSP) conduit aux mêmes résultats. Cette anomalie ne semble donc pas liée au cristal étudié.

Description de la structure. — Les positions des atomes lourds de la curite s'interprètent donc aisément à l'aide du groupe centro-symétrique P nam. La structure se compose de couches d'atomes d'uranium dont le plan moyen est perpendiculaire à *a*. La distance moyenne entre deux couches est de 6,29 Å alors qu'elle est de 7,53 Å dans la billiétite et de 7,44 Å dans la becquerelite ([3]), ce qui laisse entrevoir, pour des raisons d'encombrement, la possibilité d'un arrangement différent des atomes d'oxygène. Dans une couche, les atomes d'uranium sont situés aux nœuds d'un réseau hexagonal presque régulier, disposition analogue à celle des couches de la billiétite et de la becquerelite. La structure d'une couche s'obtient à partir de la position de trois atomes d'uranium indépendants, dont deux sont situés dans le plan miroir *m*, par l'opération du miroir *n*. Les six atomes de plomb sont situés entre les couches, dans le plan miroir et répartis statistiquement dans deux sites indépendants.

En conclusion, la disposition des atomes d'uranium en couches, aux nœuds d'un réseau hexagonal presque régulier, la répartition statistique des atomes de plomb entre les couches, permettent de rapprocher la structure de la curite de celles de la billiétite et de la becquerelite.

(*) Séance du 5 août 1963.

([1]) G. Donnay et J. D. H. Donnay, *U. S. Geol. Surv. Bull.*, nº 507, 1955.
([2]) J. Protas, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 82, 1959, p. 239.
([3]) J. Protas et C. Rerat, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1959.
([4]) Schaub, *in* Dana, 7e édition, p. 630.

(*Laboratoire de Cristallographie appliquée, C. N. R. S., Bellevue.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la polycondensation en masse du dichlorure de phénylphosphoryle et de l'éthylène-glycol.* Note (*) de M. **Théophile Yvernault** et Mlle **Odette Guilloton**, présentée par M. Georges Champetier.

La polycondensation en masse est plus lente qu'avec le dichlorure d'éthylphosphoryle et elle aboutit à un produit plus riche en chlore et moins fortement polyélectrolyte. La principale réaction parasite semble être ici l'attaque des fonctions alcool par l'acide chlorhydrique formé. On améliore la polycondensation en ajoutant progressivement le glycol.

La polycondensation en masse du dichlorure de phénylphosphoryle et de l'éthylène-glycol s'effectue par un processus qui semble très différent de celui du dichlorure d'éthylphosphoryle ([1]). La polycondensation de ce dérivé phosphoré a, à notre connaissance été étudiée avec le résorcinol ([2]), et avec l'éthylène-glycol en présence de solvants ([3]).

Première technique de condensation. — On condense 0,5 mole d'éthylène-glycol et de dichlorure de phénylphosphoryle. La technique est analogue à celle que nous avons utilisée pour la polycondensation de l'éthylphosphate ([1]). La réaction est cependant beaucoup moins vive et est effectuée habituellement à 60°C dès le début puis à 80°C au bout de 5 h afin de réduire la viscosité. L'avancement de la réaction est contrôlé par dosage de l'acide chlorhydrique entraîné par un courant d'azote sec. La réaction est arrêtée au bout de 50 h environ. On a constaté qu'à 30°C le dégagement de HCl était environ 5 fois plus lent qu'à 60°C.

Quelle que soit la température, on peut distinguer deux étapes : dans la première, qui dure environ 2 h à 60°C, les 2/3 environ de l'acide chlorhydrique s'éliminent et il y a prise en masse subite (apparence de gomme) suivie au bout de quelques heures d'un ramollissement : le produit redevient un liquide visqueux et le reste jusqu'à la fin; on recueille au total 76 à 78 % de HCl. Le dégagement en fonction du temps est représenté sur la figure.

Le produit obtenu présente une acidité forte de l'ordre de 1 OH pour 2 P et pas d'acidité faible. Ces acidités sont attribuables à des groupements P—OH. Par fusion alcaline on a trouvé environ 1 Cl pour 3 P; on n'a pas trouvé de Cl ionique après dissolution dans l'alcool.

On n'a pas pu mettre en évidence la présence de chlorobenzène ni dans les gaz dégagés, ni dans le produit de condensation par chauffage de ce dernier à 250°C; les acidités fortes ne résultent donc pas de la formation de groupement P—OH par une action de HCl sur P—OC_6H_5, comme dans le cas de l'éthylphosphate.

D'autre part une quantité appréciable de phénol s'est formée : il s'en dépose quelques cristaux dans le réfrigérant surmontant le réacteur, et l'on peut en extraire du produit final en le chauffant sous pression réduite.

C'est HCl qui doit être la principale cause des réactions parasites de la polycondensation, comme pour la polycondensation du dichlorure d'éthylphosphoryle et du glycol, mais par des processus différents. On peut envisager l'action de HCl sur les différents groupements fonctionnels présents :

1. HCl sur $—CH_2OH$:

$$—CH_2OH + HCl \rightarrow —CH_2Cl + H_2O.$$

Cette réaction aboutit à une terminaison de chaîne : $P(O)OCH_2—CH_2Cl$. Elle peut se produire en particulier sur le glycol en donnant intermédiairement la chlorhydrine.

L'eau formée peut réagir soit sur $P(O)Cl$, soit sur $P(O)OC_6H_5$, ce qui entraîne l'apparition d'acidités fortes $P(O)OH$ et de phénol.

2. HCl sur $P(O)OCH_2—$:

$$P(O)OCH_2— + HCl \rightarrow P(O)OH + ClCH_2—.$$

Ce processus aboutit à la même terminaison de chaîne que le précédent.

3. HCl sur $P(O)OC_6H_5$:

Le chlore se fixant soit sur P soit sur C_6H_5. Nous laissons de côté la fixation sur P puisque nous n'avons pas décelé de chlorophénol. La fixation sur C_6H_5 est la réaction inverse de la formation du phénylphosphate :

$$P(O)OC_6H_5 + HCl \rightarrow P(O)Cl + C_6H_5OH.$$

Elle ferait apparaître un troisième chlore actif sur P, ce qui provoquerait une réticulation susceptible d'expliquer la brusque prise en masse lorsque les 65 % du chlore sont éliminés. Le clivage de la chaîne par le processus 2 se produisant dans cette masse d'où HCl se dégage difficilement expliquerait le ramollissement ultérieur.

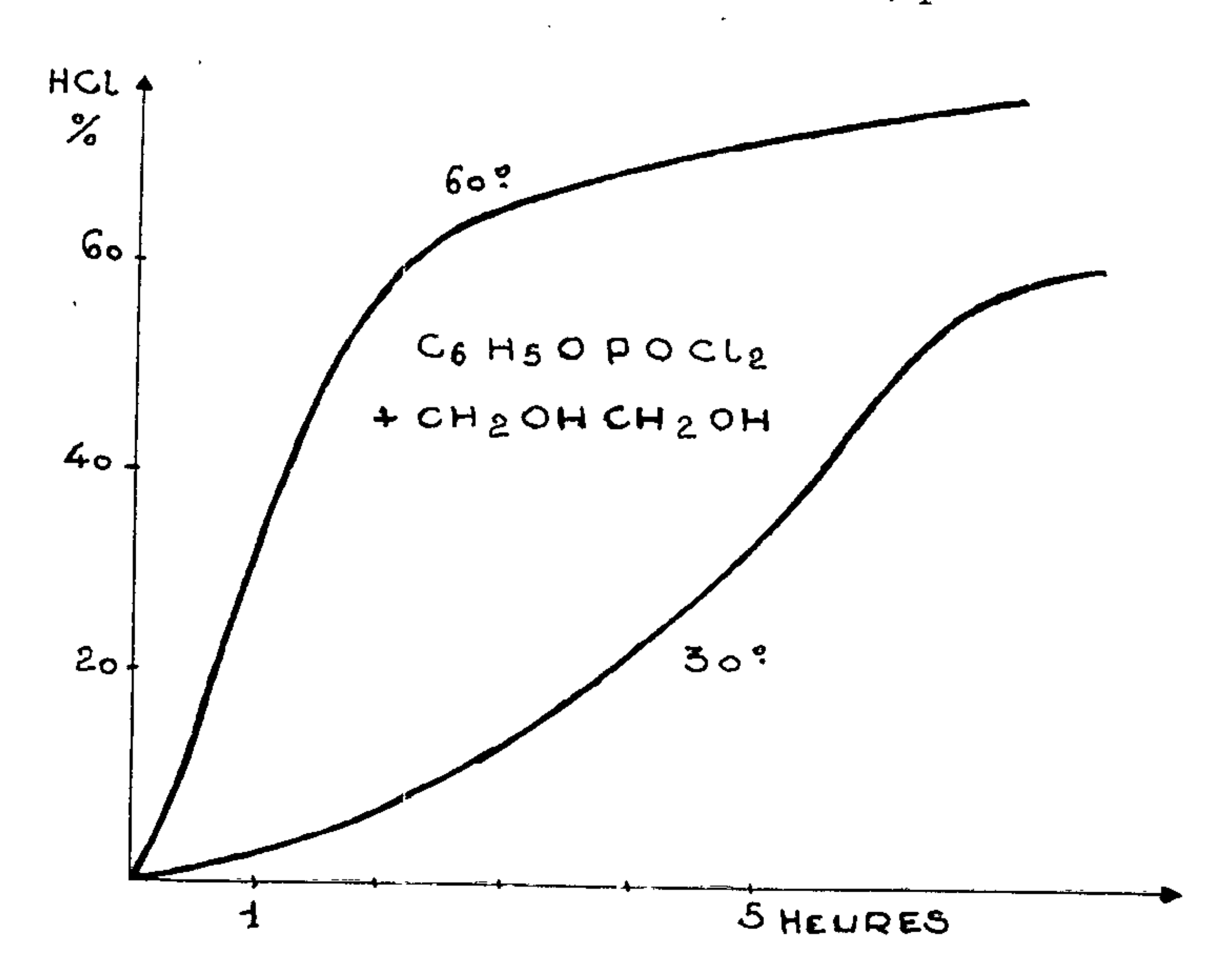
Nous laissons de côté des réactions qui semblent ne pouvoir jouer qu'un faible rôle dans les conditions de l'expérience : formation de chaînes P—O—P et attaque du noyau benzénique, cette dernière étant également susceptible de provoquer une réticulation.

Des réactions selon ces processus 1, 2 et 3 sont également susceptibles de se produire au cours de la condensation du dichlorure d'éthylphosphoryle et du glycol, ce qui expliquerait qu'il reste un peu de chlore dans ce cas [1]; mais leur rôle y est bien moindre parce que la température et la durée de la réaction sont bien plus faibles.

Le processus 1 pouvant jouer un rôle important, en particulier par formation de chlorhydrine à partir du glycol, nous avons pensé qu'en n'ajoutant le glycol que progressivement on améliorerait la condensation. C'est ce que nous avons vérifié par la deuxième technique de condensation.

Deuxième technique de condensation. — Le glycol est versé goutte à goutte dans le dichlorure de phénylphosphoryle; on a fait en sorte que la dernière goutte soit versée lorsque le HCl recueilli correspond à 50 % du Cl initial. Dans ces conditions, on observe toujours la prise en masse pour 65 % de HCl dégagé, mais cette prise en masse est alors définitive. Au bout de 50 h, le dégagement de HCl a pratiquement cessé et il atteint 85 % environ.

Le produit obtenu par cette deuxième technique se présente sous l'aspect d'une masse spongieuse, blanche; cette gomme est stable et ne s'hydrolyse pas à l'air. Elle est lentement soluble dans l'alcool, plus facilement à chaud,



HCl recueilli en cours de la polycondensation.

très lentement soluble dans l'acide acétique, insoluble dans l'eau, l'acétone, le dioxanne et le tétrahydrofuranne; elle se ramollit à 180°C en un liquide visqueux.

Ce produit présente une acidité forte, mais qui n'est plus que de 2 OH pour 5 P; il n'apparaît en aucun cas d'acidité faible. Par fusion alcaline on trouve 1 Cl pour 5 P; il n'y a pas de chlore ionique. Le produit obtenu contient donc effectivement moins de Cl et de groupements acides.

Là encore on n'a pas pu déceler de chlorobenzène, ni dans les gaz entraînés par l'azote, ni par chauffage à 250°C du produit final. Par contre, il se condense dans le réfrigérant quelques cristaux de phénol.

Nous avons déterminé la masse moléculaire moyenne du produit brut obtenu par cette deuxième technique; la masse moyenne en nombre déterminée par cryométrie dans l'acide acétique est de l'ordre de 600; la masse moléculaire moyenne en masse déterminée au photogoniodiffusomètre de Wippler et Scheibling est de l'ordre de 4 000. L'écart entre ces deux valeurs indique qu'il s'agit d'un mélange très polydispersé : à côté de

macromolécules, il se trouve des molécules très peu condensées, et même des molécules non condensées.

Quel que soit le mode opératoire, il devrait rester, selon les divers processus envisagés, autant de Cl que de groupements P—OH, alors qu'en fait il en reste nettement moins; d'autre part, le bilan en chlore est toujours déficitaire d'environ 5 % et le bilan en masse d'environ 2 %. Il est vraisemblable que des produits chlorés relativement volatils ont été entraînés par le courant d'azote prolongé, mais en trop petite proportion pour être recondensés par les méthodes employées. Parmi ces produits peuvent figurer, en dehors d'un peu de HCl perdu au début, de la chlorhydrine et peut-être des traces de chlorure d'éthylène et de chlorobenzène.

En définitive, il semble bien qu'en dehors de l'addition progressive du glycol, l'élimination rapide de l'acide chlorhydrique formé est susceptible d'améliorer la polycondensation.

(*) Séance du 16 septembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1860.

(2) Kh. T. Randsepp et E. K. Piiroya, *Trudy Tallin. Polytech. Inst. Sci.*, A, n° 97, 1958, p. 207.

(3) Mlle M. T. Boisdon, MM. A. Munoz et J.-P. Vives, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 956.

(*Laboratoires de Chimie de la Faculté des Sciences de Poitiers et du C. S. U. de Limoges.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la polycondensation d'un mélange d'acide éthylphosphorique, d'acide hydroxyéthylphosphorique et éthylhydroxyéthylphosphorique.* Note (*) de MM. **Aurelio Munoz, Jean-Pierre Vives, Jean Devillers** et **Ferdinand Mathis**, présentée par M. Georges Champetier.

La polycondensation d'un mélange d'acide éthylphosphorique, d'acide hydroxyéthylphosphorique et d'acide éthylhydroxyéthylphosphorique, conduit à des polyesters phosphoriques acides analogues à ceux obtenus par réaction des dichlorures d'alcoylphosphoryle sur le glycol. Deux mécanismes semblent intervenir : une réaction de transestérification et une réaction mettant en jeu la formation intermédiaire de liaisons pyrophosphoriques.

Parmi les esters phosphoriques acides obtenus au cours de l'action de l'éthylène-glycol sur le polyphosphate d'éthyle, le composé de formule

$$\begin{array}{l} C_2H_5OP(O)OCH_2CH_2O-P(O)OCH_2CH_2OH \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\;\; OH \qquad\qquad\qquad\; OH \end{array}$$

a été identifié.

La présence de ce phosphate semblerait être due à un début de polycondensation des produits de la réaction, sous l'effet de l'exothermicité de cette dernière. Il était intéressant d'essayer d'exploiter cette possibilité au maximum en pyrolysant le milieu réactionnel sous pression réduite.

Polycondensation des produits de l'action de l'éthylène-glycol sur le polyphosphate d'éthyle. — La réaction du glycol sur le polyphosphate est conduite suivant la technique décrite dans une Note précédente ([1]). Une fois celle-ci terminée, la pyrolyse des produits de coupure du polyphosphate par le diol, s'effectue sous le vide de la trompe à eau et à 110-120°, sous une agitation constante. La viscosité du mélange augmente au cours de la réaction et après 60 h, la masse obtenue est compacte et filante. Dans un piège à neige carbonique protégé par une garde à chlorure de calcium et adapté au réacteur, 15 g environ d'un liquide sont recueillis : il est constitué pour la plus grande partie d'alcool éthylique, avec de très faibles quantités d'eau, de glycol et d'acétaldéhyde dissous. Le polycondensat brut a pour composition centésimale : (%), P 24,77; C 19,6; H 5,08. L'acidité dosée par potentiométrie indique une première acidité de pK 2,2, représentant 12,18 % de groupements OH et une seconde de pK 4,6, représentant 5,79 % de groupements OH. Une analyse chromatographique bidimensionnelle ([1]), révèle trois taches correspondant à trois composés phosphorés acides; deux de ces taches sont relativement faibles. Le produit brut a été purifié par dissolution dans l'alcool éthylique, suivie de précipitation par l'éther, autant de fois qu'il a été nécessaire pour que la chromatographie ne révèle plus qu'une tache superposable à la tache la plus intense du produit brut. L'analyse du produit

final donne les résultats : (%), P 24,07; C 21,49; H 4,6. La première acidité représente 10,54 % de groupements OH, et la seconde 4,11 % de ces mêmes groupements. La masse moléculaire calculée d'après les groupements terminaux (mesure des acidités) est de 827. Le motif moyen représentant ces données analytiques peut s'écrire

$$\left[(-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{P}}(O)OCH_2CH_2O)_5-(\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{P}}(O)OCH_2CH_2O-)_1 \right].$$

Calculés pour une telle structure : (%), P 24,1; C 21,7; H 4,4.

Les composés résultant de l'action de l'éthylèneglycol sur le polyphosphate d'éthyle et susceptibles de se polycondenser sont : l'acide éthylphosphorique, l'acide hydroxyéthylphosphorique et l'acide éthylhydroxyéthylphosphorique. Désireux de préciser l'action respective de ces différents acides, au cours de cette réaction, nous avons effectué la pyrolyse de l'acide éthylphosphorique d'une part, et la pyrolyse d'un mélange des deux autres acides d'autre part.

Polycondensation de l'acide éthylphosphorique. — L'acide éthylphosphorique chauffé dans les mêmes conditions que dans le cas de la condensation précédente, accuse, au bout de 60 h, une perte de poids de 28 %, presque exclusivement sous forme d'alcool éthylique. Une analyse chromatographique du pyrolysat, indique qu'il subsiste encore de l'acide éthylphosphorique non condensé. Cependant, le faible taux de carbone : 2,8 % et le taux élevé de phosphore : 35,2 %, du résidu, ainsi que l'élimination exclusive d'alcool éthylique, ne peuvent s'expliquer que par une réaction du type

$$n\text{-}HO-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{P}}(O)OC_2H_5 + n\text{-}HO-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{P}}(O)OC_2H_5$$

$$\to H\left[O-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{P}}(O)-O-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{P}}(O) \right]_n OC_2H_5 + 2n-1\,C_2H_5OH.$$

Polycondensation de λ : l'hydrolysat de l'éthylène-phosphate d'éthyle. — L'hydrolyse en milieu neutre de cet ester cyclique, conduit à un mélange composé essentiellement d'acide éthylhydroxyéthylphosphorique et en quantité moins importante, l'acide hydroxyéthylphosphorique. Cet hydrolysat a été chauffé à 110-120° sous le vide de la trompe à eau. En partant de 14,7 g d'ester cyclique, traités par 1,75 ml d'eau, nous avons recueilli au bout de 5 h 3,5 g d'un liquide uniquement constitué par de l'éthanol. La réaction totale aurait demandé l'élimination de 4 g d'alcool. Le produit obtenu, très visqueux, a été purifié par dissolution dans l'alcool éthylique suivie d'une précipitation par l'éther; la fraction finale ne donne qu'une tache chromatographique et a pour composition centésimale : (%), P 21,98;

C 22,53; H 5,32. L'analyse potentiométrique fait apparaître deux acidités : la première, de pK 2,2, représente 8,53 % de groupements OH; la seconde, faible, de pK 4,6, représente 2,2 % de groupements OH. La masse moléculaire calculée d'après les groupements terminaux (dosage des acidités) est de 772. Un motif moyen compatible avec ces résultats est

$$\left[-O-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{P}}(O)OCH_2CH_2-\right]_2-\left[O-\underset{\displaystyle OCH_2CH_2OH}{\underset{|}{P}}(O)OCH_2CH_2\right]_1$$

Calculés pour une telle structure : (%), P 22,35; C 23,07; H 4,57; OH 8,2. L'écart entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales peut s'expliquer par la présence des groupements terminaux, qui, dans des chaînes aussi courtes peuvent amener des modifications dans la composition centésimale du schéma proposé. Ainsi une formule telle que

$$H-\left[(O-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{P}}(O)OCH_2CH_2)_2-(O-\underset{\displaystyle OCH_2CH_2OH}{\underset{|}{P}}(O)OCH_2CH_2)_1-\right]_2 OH$$

correspondrait à (%), P 21,88; C 22,58; H 4,70.

Mécanisme de la réaction. — Ces polycondensations, qui ont lieu avec départ presque exclusif d'alcool éthylique, peuvent s'expliquer par des réactions de transestérification suivant le schéma

$$n\text{-}C_2H_5O\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{P}}(O)OCH_2-CH_2-OH + n\text{-}C_2H_5O\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{P}}(O)-OCH_2-CH_2-OH$$

$$\rightarrow C_2H_5-\left[O-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{P}}(O)-OCH_2-CH_2-\right]_{2n} OH + (2n-1)\,C_2H_5OH$$

Cependant, le rôle que jouent les diacides

$$C_2H_5O-P(O)\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix} \quad \text{et} \quad HOCH_2CH_2OP(O)\begin{matrix}\diagup OH\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

peut s'interpréter par un mécanisme analoque à celui qui rend compte de la pyrolyse de l'acide éthylphosphorique. La formation intermédiaire de polyphosphates serait suivie d'une attaque des ponts pyrophosphoriques par les groupements hydroxylés des esters phosphoriques.

Les résultats expérimentaux ne peuvent s'expliquer qu'en admettant la simultanéité de ces deux mécanismes.

(*) Séance du 16 septembre 1963.

(1) A. MUNOZ et J.-P. VIVES, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4017.

(*Laboratoire de Chimie-Agrégation,*
Faculté des Sciences de Toulouse
et *Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,*
1, *place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude de quelques propriétés analytiques des ferrates de potassium, de baryum et de strontium.* Note de Mme **Nicole Becarud** et M. **Clément Duval**, présentée par M. Georges Chaudron.

On donne quelques résultats relatifs aux réactions qualitatives et à la conductibilité électrique des solutions de ferrate de potassium ainsi qu'une étude thermogravimétrique et spectrographique dans le visible et l'infrarouge. Cette dernière a permis d'attribuer les fréquences de vibration du modèle tétraédrique FeO_4^{--}.

Les ferrates de potassium, de baryum et de strontium ont été préparés suivant la méthode de Scholder et coll. [1]. Pour le premier de ces sels, on oxyde par le brome une suspension d'hydrate d'oxyde de fer-III dans la potasse concentrée. Par refroidissement, le ferrate de potassium cristallise; on le sépare par filtration et on le purifie par recristallisation dans la potasse concentrée et lavage avec le méthanol anhydre. Le rendement de l'opération dépend beaucoup de la façon dont l'hydrate initial est préparé.

Les ferrates de baryum et de strontium dérivent du sel de potassium par double décomposition avec les acétates correspondants. Il faut absolument opérer à l'abri du gaz carbonique qui les décompose très rapidement quand ils sont humides. Les ferrates solides secs obtenus se conservent bien en tubes scellés et peuvent être manipulés à l'air, mais ils se décomposent au contact des corps organiques.

Les réactions qualitatives ont été étudiées sur des solutions diluées de ferrate de potassium; les solutions concentrées (au-delà de M/100) se décomposent très rapidement. Les ferrates de baryum et de strontium sont insolubles dans l'eau. D'après Helferich et Lang [2], les diagrammes de Debye-Scherrer du ferrate de potassium K_2FeO_4 indiquent une structure très semblable à celles du sulfate K_2SO_4 et du chromate K_2CrO_4. D'ailleurs, les ferrates sont des oxydants et, comme tels, se détruisent en milieu même faiblement acide et à chaud. Il conviendra donc de rechercher des réactions qualitatives se faisant à froid et en milieu neutre ou alcalin; de plus, on pourra essayer les réactifs des sulfates et des chromates. Le chlorure de baryum fournit un précipité ou un louche blanchâtre très net; la limite de dilution est 160 µg/ml sur plaquette à touche noircie. Le chlorure de tétraphénylarsonium et le rhodizonate de sodium ne donnent rien. L'eau oxygénée en milieu alcalin fort détruit l'ion FeO_4^{--} avec précipitation d'hydrate d'oxyde de fer-III comme l'ont déjà signalé Kochanny et Timnick [3]. La benzidine détermine sur plaquette une coloration verte non spécifique dont la limite de dilution vaut 100 µg/ml. L'*o*-tolidine, dans les mêmes conditions, fournit une coloration jaune permettant d'atteindre 100 µg/ml. Les réducteurs usuels tels que le dithionite de sodium, le chlorure d'hydroxylammonium amènent le fer complètement à la valence 2 mise en évidence par la réaction avec l'α, α'-dipyridyle.

Nous avons fait également des mesures de conductibilité moléculaire et des déterminations de nombre d'ions sur les solutions aqueuses de ferrate de potassium. Les valeurs obtenues pour des concentrations allant jusqu'à 1 mole/100 l ne peuvent être prises en considération en raison de la rapide décomposition de telles solutions. Pour de plus grandes dilutions allant de 1 mole/200 l à 1 mole dans 5 000 l, la conductibilité molaire reste dans le domaine des valeurs indiquant la présence globale de trois ions, comme on pouvait s'y attendre par analogie avec les mesures comparatives faites sur le sulfate de potassium.

Volume molaire	200	1 000	2 000	5 000
Conductibilité molaire	240	257	255	295

Les solutions à 0,05, à 0,1 et à 0,5 % de ferrate de potassium dans l'eau bouillie récemment ou dans la potasse à 2 % se décomposent complètement dans nos tubes à migration d'ions, avec dégagement de bulles d'oxygène et précipitation d'hydrate d'oxyde de fer-III. Nous avons donc opéré avec des solutions à 0,02 % qui se sont révélées suffisamment stables, mais, de telles solutions, sous une tension continue de 300 V (la seule étudiée jusqu'ici) ne laissent passer aucun courant et semblent donc alors se comporter comme un non-électrolyte.

Pour effectuer l'analyse thermogravimétrique, nous avons utilisé un appareil Chevenard à enregistrement photographique avec une vitesse linéaire de chauffe de 300°/h et, d'autre part, une thermobalance ADAMEL 59 à enregistrement électronique sur laquelle la vitesse de chauffe était imposée à 100°/h. Une chauffe rapide indique que le ferrate de baryum commence à se décomposer vers 50°, celui de strontium vers 80° tandis que le ferrate de potassium ne se décompose qu'à partir de 200°. La perte semble se faire de façon continue jusqu'à 600° environ pour le ferrate de strontium. La courbe thermogravimétrique du ferrate de baryum présente plusieurs changements de pente qui peuvent être précisés par une chauffe plus lente. Pour le ferrate de potassium, la décomposition est terminée à 400° environ. Le chauffage lent du ferrate de baryum présente un premier palier entre 300 et 425°, un deuxième entre 600 et 670°, le palier final apparaissant vers 800°. La perte totale se montre en accord avec l'équation théorique

$$2\,BaFeO_4 \rightarrow 2\,BaO + Fe_2O_3 + \frac{3}{2}O_2.$$

La pesée du résidu froid sur balance analytique fait apparaître un gain de poids par rapport à celui qu'indique la thermobalance, ce qui signifie sans doute que le mélange se carbonate rapidement. La courbe de chauffage lent du ferrate de potassium n'accuse qu'un seul palier.

On a cherché à déterminer la nature du résidu des chauffages thermogravimétriques par spectrographie d'absorption infrarouge. Les spectres des résidus de chauffe des ferrates de baryum et de potassium ont été

enregistrés, entre 350 et 2 000 cm^{-1}, à l'aide des appareils « Perkin-Elmer 12 C et 21 » équipés d'optique en bromure de césium et en chlorure de sodium. Dans l'un et l'autre cas, on trouve les bandes caractéristiques des carbonates. Avec le ferrate de potassium on ne trouve pas d'autre bande, ce qui tendrait à prouver qu'on possède un mélange d'oxyde de fer-III (qui ne donne pas de bandes caractéristiques dans les régions explorées) et de carbonate de potassium. Dans le cas du ferrate de baryum, outre les bandes dues au groupement CO_3, on trouve une large bande d'absorption vers 550 cm^{-1} qui pourrait être caractéristique d'un composé de fer, de baryum et d'oxygène contenant moins de ce dernier corps que le ferrite du type $BaO.Fe_2O_3$, par exemple.

La courbe d'absorption dans le visible a été tracée à l'aide du spectrocolorimètre de Jean et Constant sur une solution M/1250 de ferrate de potassium en utilisant de l'eau bouillie comme référence et des cuves de verre de 1 cm d'épaisseur. La courbe tracée présente deux maximums d'absorption, l'un à 5100 Å (déjà signalé par Kochanny) ([3]), l'autre moins net à 7 700 Å.

La loi de Beer est vérifiée avec nos conditions expérimentales aux deux longueurs d'onde considérées pour des dilutions allant de 5.10^{-4} M à 2.10^{-5} M. Les limites de sensibilité sont fournies par les solutions 2.10^{-5} M pour l'absorption à 5100 Å et 5.10^{-5} M pour l'absorption à 7 500 Å. On peut reculer la limite jusqu'à $1,3.10^{-5}$ M pour le cas de l'absorption à 5100 Å en utilisant des cuves de verre de 3 cm d'épaisseur au lieu de 1 cm.

Enfin, les spectres d'absorption infrarouge à l'état solide ont été enregistrés pour les ferrates de potassium, baryum et strontium entre 220 et 2 000 cm^{-1} à l'aide des spectromètres mentionnés plus haut. Les spectres ont été obtenus directement sur la poudre entre 650 et 2 000 cm^{-1} et sur la poudre empâtée de vaseline entre 220 et 650 cm^{-1}. Les résultats apparaissent dans le tableau suivant :

	ν_4.	ν_3.		
K_2FeO_4	320-340 (f)	780 (f)	805 (F)	865 (f)
$SrFeO_4$	416 (f)	-	800 (F)	-
$BaFeO_4$	216 (f)	778 (m)	814 (m)	865 (m)

On observe dans les trois cas une bande d'absorption vers 800 cm^{-1} nettement détriplée dans le cas des ferrates de baryum et de potassium, beaucoup moins nettement avec le sel de strontium; elle correspond à la vibration de valence du tétraèdre FeO_4. Cette valeur est à rapprocher des nombres obtenus par C. Rocchiccioli ([4]) pour les manganates (837 cm^{-1} avec le sel de potassium). Dans le ferrate et le manganate de potassium, on rencontre un anion contenant un métal de poids atomique très proche et sous la même valence, ce qui expliquerait que les valeurs de ν_3 soient

très proches. Les nombres obtenus nous montrent donc une levée de dégénérescence; de plus, la bande principale de ν_3 vers 800 cm^{-1} se place exactement sur la courbe de Cl. Duval et J. Lecomte (5) dans laquelle on porte en ordonnées le poids atomique du fer et en abscisses les nombres d'onde.

(1) R. Scholder, H. von Bunsen, F. Kindervater et W. Zeiss, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 282, 1955, p. 268.
(2) B. Helferich et K. Lang, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 263, 1950, p. 169-175.
(3) G. L. Kochanny Jr et A. Timnick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2777.
(4) C. Rocchiccioli, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1707.
(5) Cl. Duval et J. Lecomte, Communication à la Société française de Minéralogie, 13 janvier 1949.

(*Laboratoire de Recherches microanalytiques, École Nationale Supérieure de Chimie, Paris.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude du comportement en milieu salin de la laque donnée par le thorium avec le sel trisodique de l'acide p-sulfophényl-azochromotropique (ou SPADNS). Comparaison avec le milieu chlorhydrique.* Note de Mlle **Solange Fleury**, présentée par M. René Fabre.

Notre première étude ([1]) a porté sur le milieu chlorhydrique. L'étude parallèle faite en divers milieux salins, en particulier acétate de sodium, nous a montré que la composition de la laque restait de 1 thorium pour 1 SPADNS, mais que, à concentration égale de ses constituants, celle-ci se trouvait nettement plus dissociée, ce qui explique certains phénomènes paradoxaux observés.

Dans nos recherches précédentes [([1]), ([2])], nous avions conclu à une dissociation plus ou moins poussée de la laque thorium-SPADNS (ou Th-SP) en milieu chlorhydrique, selon la concentration des constituants et selon le pH du milieu, tandis que la composition de cette laque restait constante (quelle que soit la proportion relative de chaque constituant) et égale à 1 Th pour 1 SP.

Nous avons entrepris cette fois l'étude de cette même laque dans d'autres milieux, en particulier en milieu acétate de sodium-acide chlorhydrique.

En pratique, nos expériences ont été effectuées comme précédemment [([1]), ([2])] avec les mêmes solutions de SP 0,004 M et de Th 0,004 M, mais en remplaçant l'acide chlorhydrique par la solution suivante, de pH 3,1 :

Acétate de sodium M..........................	100 ml
Acide chlorhydrique M........................	97
Eau distillée, q. s. p...........................	500

à raison de 2 ml pour un volume total de 50 ml.

Nous avons, comme précédemment, tracé les courbes d'absorption entre 350 et 750 mμ en prenant successivement comme milieu de référence une solution de SP, puis de l'eau distillée.

1. Solution de SP. Détermination de la composition moléculaire de la laque en milieu salin. — Après avoir constaté que le maximum d'absorption λ_m de la laque lu dans ces conditions était encore fixe et égal à 580 mμ, nous avons appliqué la même méthode utilisée dans nos recherches précédentes [Slope ratio method ([3])] pour la vérification de la composition moléculaire de la laque.

En milieu salin nous obtenons encore deux droites superposables, ce qui montrerait que la composition de la laque est encore de 1 Th pour 1 SP. Par contre, à concentrations égales des constituants, la densité optique ([4]) obtenue en milieu salin est toujours plus faible que celle obtenue en milieu chlorhydrique; autrement dit, le coefficient angulaire des droites obtenues respectivement dans les deux milieux est plus faible en milieu

salin qu'en milieu chlorhydrique, d'où l'on peut en déduire que la dissociation de la laque est plus accentuée en milieu salin.

2. Eau distillée. — Dans la série d'expériences où, cherchant les variations du maximum d'absorption λ_m lorsqu'on maintient constante la concentration en SP et qu'on fait croître celle du Th, nous avons constaté que, par rapport au milieu chlorhydrique, il faut 7 à 10 fois plus de Th en milieu salin pour obtenir le même palier à 565 mμ, correspondant au déplacement limite du maximum d'absorption de la laque (le point de départ étant le maximum d'absorption du SP pur, soit 515 mμ).

Ce fait, étant donné que la composition de la laque est la même dans les deux cas, vient confirmer notre conclusion précédente, concernant une augmentation très nette de la dissociation de la laque en milieu salin.

En répétant nos expériences avec d'autres doses fixes de SP, de plus en plus élevées, nous avons fait une observation assez paradoxale. Il se trouve en effet, que, du moins dans les zones de concentrations étudiées, forcément limitées par l'intensité des colorations, les graphiques obtenus en faisant croître la concentration en Th sont tous pratiquement identiques, quelle que soit la dose fixe de SP choisie.

Cette observation apparemment illogique peut s'expliquer par la résultante de deux phénomènes distincts amenés par l'augmentation de la concentration du SP :

1° Nous savons déjà [(1), (2)] que l'augmentation de la concentration de l'un des constituants (ici le SP), tend à diminuer la dissociation, donc à faire progresser λ_m vers 565 mμ (λ_m limite de la laque).

2° Par contre, la même augmentation de ce constituant, le SP, qui reste libre en grande partie par le fait de la dissociation plus marquée en milieu salin, tend, par suite de sa coloration propre, à ramener en sens inverse λ_m vers 515 mμ (λ_m du SP pur).

Notons que ces deux phénomènes se retrouvaient déjà en milieu chlorhydrique mais, d'importance inégale, ils ne se compensaient alors que partiellement.

Essai de généralisation avec d'autres électrolytes. — En étudiant d'autres milieux tels que chlorure de sodium, acide acétique, acétate de sodium, à des concentrations croissantes, nous avons pu constater que tous amenaient une augmentation progressive de la dissociation de la laque à des degrés divers (à molarité égale).

Influence du pH. — Nous avons retrouvé en milieu salin une influence aussi nette du pH sur la dissociation de la laque. La zone optimale, légèrement plus large, s'étend de pH 2,7 à pH 3,7.

Conclusions. — 1° La zone optimale de pH pour la formation de laque semble plus étendue en milieu salin, surtout vers la zone la plus acide (palier entre 2,7 et 3,7 environ).

2° En milieu salin, la composition de la laque semble identique à celle que nous avons établie en milieu chlorhydrique dans notre Note précédente, soit 1 Th pour 1 SP.

3° Par contre, l'action du milieu salin se manifeste par une augmentation très notable de la dissociation de la laque à concentrations égales et à pH égal, et cette dissociation dépend donc, non plus seulement de la concentration de chacun des deux constituants Th et SP et du pH, mais aussi de la concentration de l'électrolyte présent.

4° L'étude succincte des trois électrolytes choisis nous a montré que si qualitativement leur action est semblable, par contre, à molarité égale, l'importance de cette action varie selon leur nature.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2766.
(2) *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1963, p. 388.
(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4488.
(4) Dans notre Note précédente (1), à la fin de la 9e ligne de la 2e page, *il faut lire* « densité optique » *au lieu de* « dose optimale ».

(*Laboratoire de Chimie
du Laboratoire National de la Santé Publique,
25, Boul. Saint-Jacques, Paris*).

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution des isopolyvanadates réduits en milieu acide.* Note de Mme **Simone Ostrowetsky**, présentée par M. Georges Chaudron.

En milieu acide, la réduction du décavanadate de sodium donne un certain nombre de composés définis étudiés en solution. Trois d'entre eux sont décrits ici, correspondant à la réduction de 2, 3 et 7 atomes de vanadium pentavalent sur les 10 atomes de l'ion décavanadique.

Ainsi que nous l'avons montré en milieu alcalin (1), il est possible de mettre en évidence lors des études en solution, des composés définis correspondant à la substitution d'atomes de V^{5+} par des atomes de V^{4+}, dans les anions polyvanadiques. En milieu acide, ces derniers sont décacondensés comme l'ont montré les travaux de F. et H. Rossotti (2) et F. Chauveau (3); nous avons pu étudier et isoler entre pH 4,5 et 6,5 un certain nombre de composés ayant vraisemblablement la même structure que l'ion non réduit. Les composés faisant l'objet de cette Note correspondent aux rapports V^{5+}/V^{4+} égaux respectivement à 8/2, 7/3 et 3/7.

Des études préliminaires ayant montré qu'aucun composé mixte V^{5+}-V^{4+} de ce type n'existait à des pH inférieurs à 3, et que les spectres des mélanges de décavanadate et de sulfate de vanadyle ne changeaient notablement qu'à partir de pH 4, nous avons étudié systématiquement le comportement des mélanges V^{5+}/V^{4+} entre pH 4 et 7.

Pour ce faire, à pH constant, nous faisions varier la valeur des rapports V^{5+}/V^{4+} en maintenant constante la concentration en décavanadate par exemple. Les études étaient faites à force ionique constante et élevée, mais le plus souvent il ne nous a pas été possible d'utiliser des milieux tamponnés, les ions VO^{++} se combinant avec la plupart des constituants des tampons utilisables dans cette zone de pH. Aussi nous fallait-il ajuster le pH de chacun des mélanges.

Après avoir déterminé le pH optimal et les conditions de durée et de température nécessaires à la formation quantitative des complexes, les courbes des densités optiques en fonction du nombre d'atomes gramme de V^{4+} par atome-gramme de V^{5+}, nous donnaient la valeur du rapport V^{5+}/V^{4+}.

Nous avons ainsi mis en évidence à pH 5,5 et à température ordinaire, le composé $V^{5+}/V^{4+} = 8/2$.

A 45°C, les composés $V^{5+}/V^{4+} = 7/3$ et 3/7 apparaissent, le premier à pH 4,5 et le second à pH 6. Les conditions de formation étant très différentes, ils apparaissent seuls et les courbes $\delta = f(V^{4+}/V^{5+})$ passent dans les trois cas, par l'origine, mais la pente des droites après le point d'intersection laisse entrevoir, sauf pour 3/7, qu'il existe d'autres composés (*fig.* 1).

L'établissement de la structure a été faite potentiométriquement, d'après le nombre d'équivalents d'acide ou de base nécessaires à la formation ou à la décomposition du composé. Nous l'avons confirmée par l'analyse des sels cristallisés que nous avons pu obtenir.

Nous avons pu isoler les sels de sodium et de potassium de ces trois composés, par mélange de solutions de métavanadate de sodium 1 M et de sulfate de vanadyle 1 M dans les proportions stœchiométriques, dans les conditions de température et de pH déterminées précédemment, du moins pour 7/3 et 3/7. En ce qui concerne 8/2, il a fallu opérer à froid, mais vers pH 4. Les études en solution ont en effet montré qu'à pH 5,5

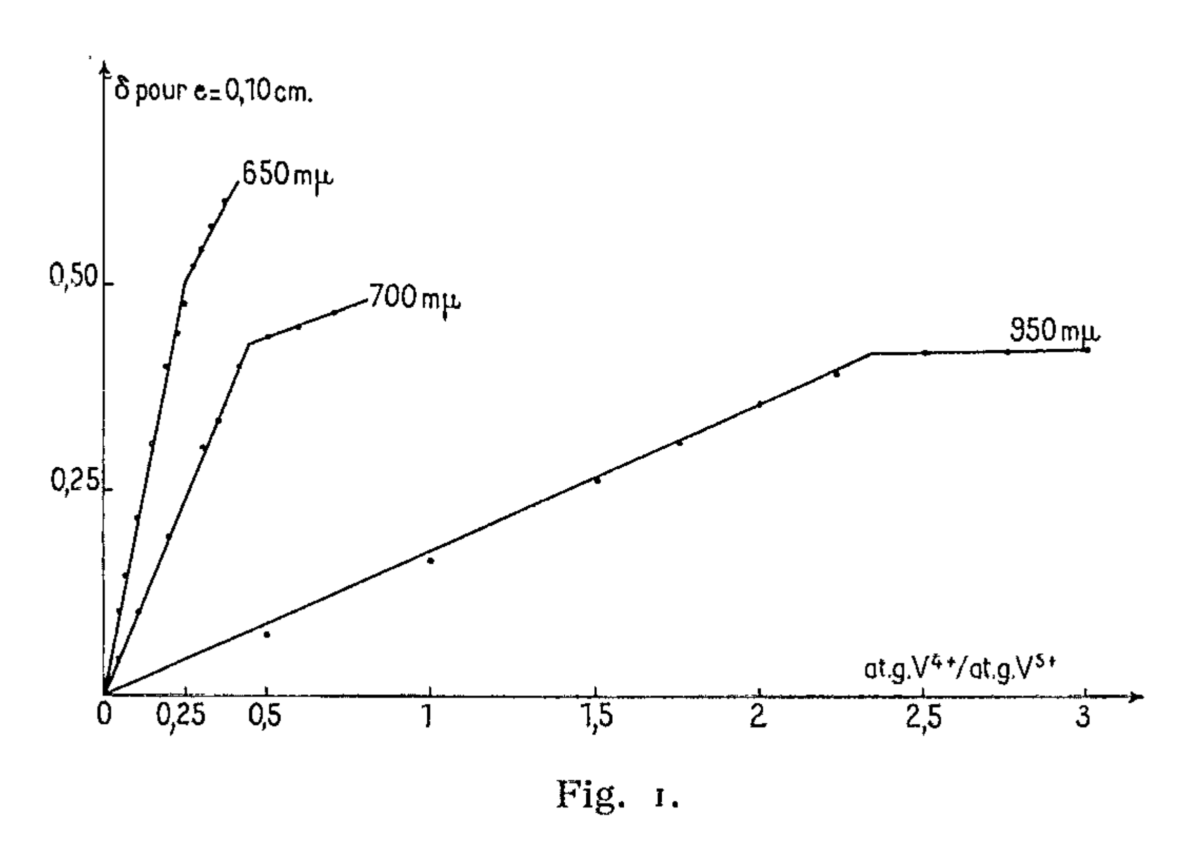


Fig. 1.

il est assez rapidement détruit en donnant d'autres composés plus substitués; à pH 4 il ne se forme pas quantitativement, ce qui nous a empêchée de l'étudier à ce pH, car si l'on attend, le complexe 7/3 commence à apparaître. Mais cette formation est suffisamment lente à température ordinaire pour que seul le sel de sodium de 8/2 cristallise, alors qu'à pH 5,5 on obtient des mélanges de sels.

Les cristaux étaient analysés selon la méthode déjà décrite [1]. Après confirmation de la valeur du rapport V^{5+}/V^{4+}, le dosage du sodium nous a donné dans les trois cas une valeur telle que le rapport Na/V total soit égal à 0,4. Ceci implique donc une structure au minimum décacondensée.

La formule des ions s'écrirait alors

$$\left[\begin{matrix} V^{5+}_{8} & \\ & O_{26} \\ V^{4+}_{2} & \end{matrix}\right]^{4-} \quad \left[\begin{matrix} & V^{5+}_{7} & \\ H & & O_{26} \\ & V^{4+}_{3} & \end{matrix}\right]^{4-} \quad \left[\begin{matrix} & V^{5+}_{3} & \\ H & & O_{24} \\ & V^{4+}_{7} & \end{matrix}\right]^{4-}$$

(I) (II) (III)

et celle des sels cristallisés obtenus :

$$\left[\begin{matrix} V^{5+}_{8} & \\ & O_{26} \\ V^{4+}_{2} & \end{matrix}\right] Na_4,\ 14\,H_2O \quad \left[\begin{matrix} & V^{5+}_{7} & \\ H & & O_{26} \\ & V^{4+}_{3} & \end{matrix}\right] Na_4,\ 15\,H_2O \quad \left[\begin{matrix} & V^{5+}_{3} & \\ H & & O_{24} \\ & V^{4+}_{7} & \end{matrix}\right] Na_4,\ 19\,H_2O$$

Les solutions de ces trois composés sont vertes, de plus en plus foncé à mesure que la substitution est plus poussée. Les spectres sont reproduits sur la figure 2.

Leur domaine de stabilité est très restreint ainsi que le montrent les études potentiométriques et spectrophotométriques. De plus, ils sont

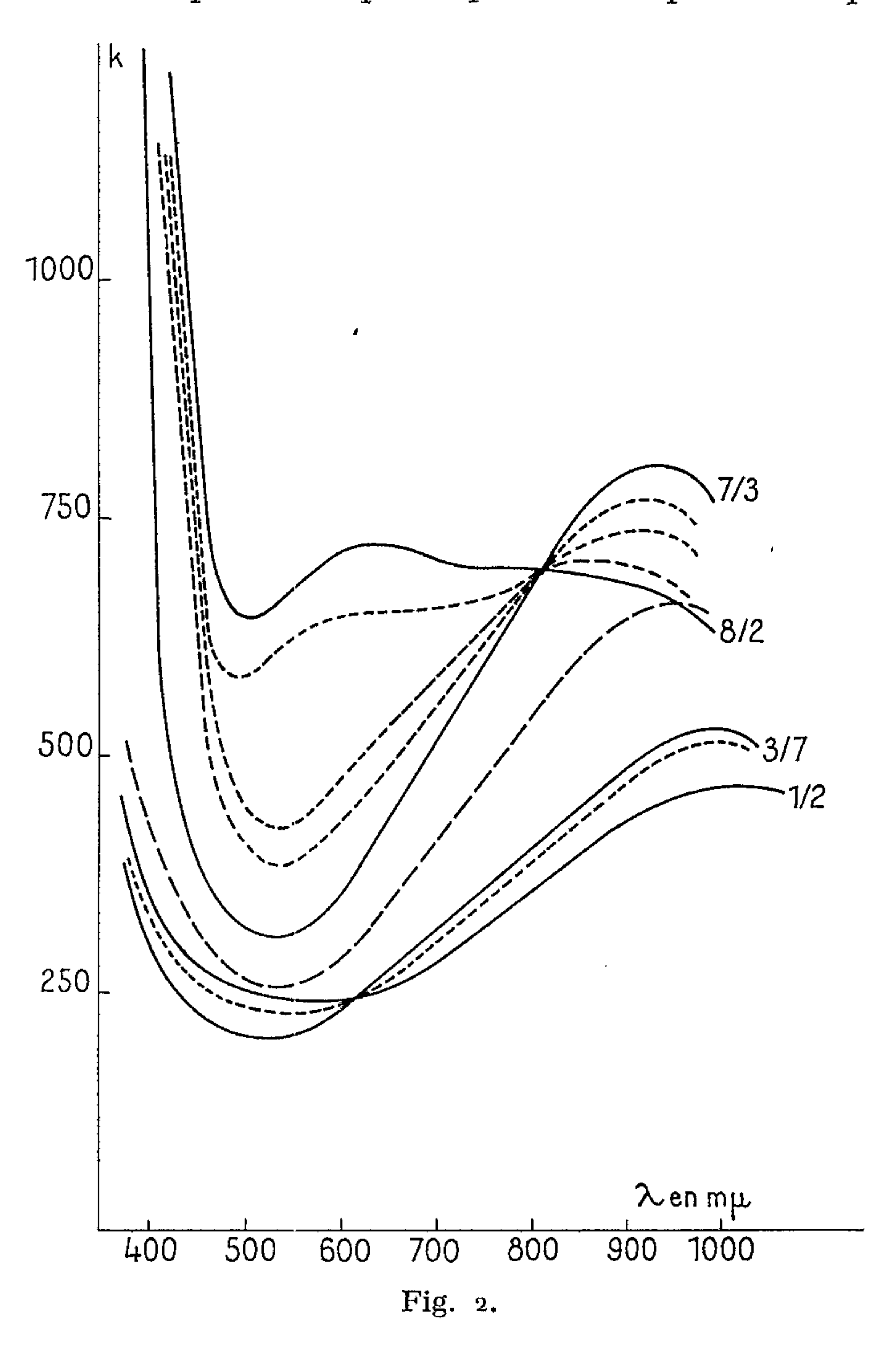


Fig. 2.

excessivement oxydables, le vanadium tétravalent étant beaucoup plus sensible, même à l'oxygène de l'air, dans ces composés qu'à l'état d'ion vanadyle.

Par alcalinisation, les trois complexes donnent d'abord l'ion $\left[H \begin{matrix} V_2^{5+} \\ \\ V_4^{4+} \end{matrix} O_{15} \right]^{3-}$ précédemment étudié, avant d'être détruits en pyrovanadate et hypovanadate. Mais tandis qu'on passe directement de 3/7 à 1/2 par addition de 0,143 équiv de base par V^{4+}, l'alcalinisation de 7/3 et 8/2 donne intermédiairement le composé 3/7.

Inversement par acidification, 3/7 et 8/2 donnent dans certaines conditions le composé 7/3, avant d'être comme celui-ci, détruits en décavanadate et VO^{++}. La formation de 7/3 est notablement favorisée par une élévation de température.

L'étude des transformations des différents complexes les uns dans les autres, a été facilitée par le fait que les spectres de 8/2 et 7/3 se coupent à 815 mμ, 3/7 et 1/2 à 625 mμ, et des points isobestiques apparaissent lorsqu'on a des mélanges de deux complexes (*fig.* 2).

La stœchiométrie des réactions d'acidification et alcalinisation peut se représenter par les égalités suivantes, qui ne préjugent en rien du mécanisme où l'ion métavanadique est représenté sous forme monomère pour simplifier l'écriture et où $Z = \left[H \begin{matrix} V_2^{5+} \\ \\ V_4^{4+} \end{matrix} O_{15} \right]^{3-}$

$$\begin{aligned}
2\,(I) + 9\,OH^- &\rightleftharpoons Z + 14\,VO_3^-,\\
5\,(I) + 24\,H^+ &\rightleftharpoons 4\,[H\,V_{10}\,O_{28}]\,H^{4-} + 10\,VO^{++} + 8\,H_2O;\\
4\,(II) + 15\,OH^- &\rightleftharpoons 3\,Z + 22\,VO_3^-,\\
10\,(II) + 72\,H^+ &\rightleftharpoons 7\,[H\,V_{10}\,O_{28}]\,H^{4-} + 30\,VO^{++} + 34\,H_2O;\\
4\,(III) + 4\,OH^- &\rightleftharpoons 6Z + V_4\,O_9^{2-},\\
10\,(III) + 168\,H^+ &\rightleftharpoons 3\,[H\,V_{10}\,O_{28}]\,H^{4-} + 70\,VO^{++} + 86\,H_2O.
\end{aligned}$$

Z se détruisant à son tour par excès d'ions OH^-. Les constantes de formation ont été calculées pour chacun de ces complexes.

(1) S. Ostrowetsky et P. Souchay, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5355.

(2) F. et H. Rossotti, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 1956, p. 201; *Acta. Chem. Scand.*, 10, 1956, p. 957.

(3) F. Chauveau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 27, 1960, p. 810.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et les propriétés de quelques cyano-3 imino-5 pyrrolidone-2 substituées en 3.* Note de MM. **André Foucaud** et **Hervé Person**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du cyanure de potassium sur les amides α-nitriles α-éthyléniques (I)

$$R(R')C{=}C(CN)CONH_2 \quad (I)$$

conduit à des cyano-3 imino-5 pyrrolidone-2. Lorsque R diffère de R', un seul des deux diastéréoisomères prévisibles prend naissance. Par contre, le benzalcyanoacétamide (I, R = C_6H_5, R' = H), traité par KCN, donne le dicyano-2.3 phényl-3 propanamide.

Nous avons préparé, par condensation d'une cétone R-CO-R' avec le cyanoacétamide, en présence d'acétate d'ammonium et d'acide acétique, une série d'amides α-éthyléniques de formule générale (I) :

$$(R)(R')C{=}C(CN)(CONH_2) \quad (I)$$

Lorsque R diffère de R', on a obtenu un mélange des deux isomères géométriques prévisibles, qui ont été séparés par cristallisations fractionnées, successivement dans le benzène et dans l'éthanol. L'amide (I, R = R' = C_6H_5) est déjà signalée dans la littérature ([1]). Les points de fusion de ces composés figurent dans le tableau I.

Tableau I.

R	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$C_6H_5.CH_2$	$C_6H_5.CH_2$	C_6H_5
R'	CH_3	C_2H_5	$C_6H_5.CH_2$	CH_3	$C_6H_5.CH_2$	C_6H_5
Amides (I)	$C_{11}H_{10}N_2O$	$C_{12}H_{12}N_2O$	$C_{17}H_{14}N_2O$	$C_{12}H_{12}N_2O$	$C_{18}H_{16}N_2O$	$C_{16}H_{12}N_2O$
F (°C)	183	114	149	145	112	240
F (°C)	133	79	122	115	–	–
Pyrrolidones (II)	$C_{12}H_{11}N_3O$	$C_{13}H_{13}N_3O$	$C_{18}H_{15}N_3O$	$C_{13}H_{13}N_3O$	$C_{19}H_{17}N_3O$	$C_{17}H_{13}N_3O$
F (°C) (déc.)	283	257	250	253	263	271
Picrates F (°C) (déc.)	212	210	185	200	179	205

Les solutions alcooliques des amides α-éthyléniques (I) ont été traitées, à froid, par KCN, puis neutralisées exactement, avec précaution, par HCl dilué. Nous avons ainsi obtenu des composés dont les propriétés nous ont conduits à leur attribuer la structure d'une cyano-3 imino-5 pyrrolidone-2 (II), par analogie avec les imino-pyrrolidones (III) récemment étudiées ([2]).

```
R\                    R\                    R\
  >C——CH.CN             >C——CH2               >C——CH.CN
R'/ |    |            R'/ |    |            R'/ |    |
   C    CO               C    CO               CO   CO
NH//  \NH/            NH//  \NH/                \NH/
   (II)                  (III)                  (IV)
```

En effet, ces composés possèdent des propriétés amphotères. En particulier, les picrates s'obtiennent facilement et peuvent être recristallisés dans l'éthanol; nous donnons leur point de fusion dans le tableau I. L'hydrolyse ménagée de (II), par chauffage en milieu acide dilué, conduit aux cyano-3 pyrrolidiones-2.5 correspondantes (IV) dont la structure a été précédemment établie ([3]). En outre, les spectres infrarouges des composés (II) (nujol) présentent les mêmes caractéristiques que ceux des imino-5 pyrrolidone-2 (III) ([2]) : bandes à 1730 cm^{-1} (groupement carbonyle), 1660-1670 cm^{-1} et 1530 cm^{-1} (enchaînement NH=C—NH); ils possèdent, en plus, une bande d'absorption à 2 250 cm^{-1} (groupement nitrile).

Lorsque R est différent de R′, les deux amides isomères géométriques (I), traitées séparément par KCN, donnent un seul et même composé (II), et non les deux diastéréoisomères possibles.

Par contre, lorsque nous avons traité le benzalcyanoacétamide (V) par le cyanure de potassium, nous n'avons pas obtenu la cyano-3 imino-5 pyrrolidone-2 (II, $R = C_6H_5$, $R' = H$), comme dans les cas précédents, mais le dicyano-2.3 phényl-3 propanamide (VI), $C_{11}H_9N_3O$, F 178-180°. Ce composé ne possède pas de propriétés basiques; il ne peut être hydrolysé en cyano-3 pyrrolidione-2.5 (IV, $R = C_6H_5$, $R' = H$); il est instable en milieu basique, vraisemblablement par suite de la perte de HCN suivie de la coupure de l'amide (V). Son spectre infrarouge (nujol) révèle la présence de groupements nitriles (2 250, 2 237 cm^{-1}) et amide (1667 cm^{-1}). Une absorption intense, à 2188 cm^{-1}, pourrait résulter de la présence d'une forme tautomère (VII) (enchaînement C=C=NH) ([4]) en équilibre avec la forme (VI).

$C_6H_5.CH{=}C(CN).CONH_2$ (V) $\quad$ $C_6H_5.CH(CN)-CH(CN).CONH_2$ (VI) $\quad$ $C_6H_5.CH(CN)-C(CONH_2){=}C{=}NH$ (VII).

Il apparaît donc une différence importante de comportement vis-à-vis de l'addition de HCN, entre les amides β, β-disubstitués et le benzalcyanoacétamide. Il est probable que, dans tous les cas, le premier composé formé est le dicyano-propanamide correspondant (VIII) :

$$R(R')C(CN)-CH(CN).CONH_2 \quad \text{(VIII)}$$

mais celui-ci, en milieu basique, se cyclise immédiatement pour donner (II), sauf lorsque $R' = H$.

(1) G. CHARLES, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3259.
(2) A. FOUCAUD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2120.
(3) A. FOUCAUD, *Thèse*, Rennes, 1960; R. CARRIÉ, *Thèse*, Rennes, 1962.
(4) L. J. BELLAMY, *The infrared spectra of complex molecules*, Méthuen, 1959.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences, Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse des phosphites d'alcool tertiaire en série aliphatique.* Note de MM. **Ramon Burgada** et **Henri Normant**, présentée par M. Marcel Delépine.

Étude du comportement des alcools aliphatiques tertiaires lorsqu'ils sont utilisés comme agent d'estérification de l'acide phosphoreux ou de ses dérivés en vue de préparer les esters correspondants.

On sait que les alcools tertiaires se déshydratent très facilement pour conduire aux carbures éthyléniques correspondants, surtout en milieu acide. On ne connaît qu'un phosphite trialcoylique d'alcool tertiaire ([1]), c'est le phosphite de triterbutyle et encore la préparation de ce composé reste très délicate et n'est pas reproductible d'une manière certaine ([2]). Nous avons tenté de réaliser la synthèse des phosphites suivants :

$$P[OC(CH_3)_3]_3 \qquad P\left[OC\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\right]_3 \qquad \text{et} \qquad P[OC(C_2H_5)_3]_3$$

(I) (II) (III)

à partir du triméthylcarbinol, du diméthyléthylcarbinol et du triéthylcarbinol; en employant différentes méthodes :

(1) $$PCl_3 + 3ROH + 3C_6H_5N(C_2H_5)_2 \xrightarrow{0\text{-}5^\circ\ \text{Ligroïne}} P(OR)_3 + 3C_6H_5N(C_2H_5)_2.HCl,$$

(2) $$P(OCH_3)_3 + 3ROH \xrightarrow{80\text{-}100^\circ} P(OR)_3 + 3CH_3OH,$$

(3) $$PCl_3 + 3RONa \xrightarrow{5\text{-}10^\circ\ \text{Toluène}} P(OR)_3 + 3ClNa,$$

(4) $$P[N(CH_3)_2]_3 + 3ROH \xrightarrow{80\text{-}120^\circ} P(OR)_3 + 3NH(CH_3)_2,$$

(5) $$(RO)_2PN(CH_3)_2 + ROH \xrightarrow{80\text{-}120^\circ} P(OR)_3 + NH(CH_3)_2;$$

$$R = -C(CH_3)_3 \quad \text{ou} \quad -C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\C_2H_5\end{matrix} \quad \text{ou} \quad -C(C_2H_5)_3$$

Avec la première méthode on opère en milieu acide, par conséquent très peu favoroble à la stabilité des phosphites trialcoyliques surtout lorsque le radical alcoyle est tertiaire. Or il est extrêmement difficile sinon impossible d'éliminer totalement le chlorhydrate de base tertiaire. Ce dernier est partiellement soluble dans le milieu (benzène, éther de pétrole, éther). Nous pensons que cette solubilité apparente du chlorhydrate de base tertiaire en milieu organique est due à la formation d'un composé intermédiaire labile entre ce chlorhydrate et le phosphite tertiaire $(RO)_3P \rightarrow NHR_2HCl$ à basse température. Ce complexe serait détruit par chauffage au cours de la distillation avec récupération du trialcoylphosphite. On relève dans la littérature des observations similaires concernant les aminophosphines ([3]).

Dans le cas des alcools tertiaires étudiés ici, la destruction de ce complexe s'accompagne d'une déshydratation; nous avons enregistré la formation des composés suivants :

	Alcool utilisé.	Éthylénique formé.	É (°C).
A.	$(CH_3)_3COH$	$CH_2{=}C(CH_3)_2$	−6
B.	$(CH_3)_2C_2H_5COH$	$CH_3CH{=}C(CH_3)_2$	37
C.	$(C_2H_5)_3COH$	$(C_2H_5)_2C{=}CHCH_3$	94-96

Les carbures éthyléniques ont été identifiés par microanalyse, dosage de double liaison, et par comparaison de leur spectre infrarouge avec celui obtenu à partir de carbures éthyléniques purs.

La deuxième méthode a l'avantage de se dérouler en milieu neutre, malheureusement il n'y a pas de réaction avec les alcools A et B, et pour C on aboutit également à une déshydratation.

La troisième méthode, dans laquelle le milieu est également neutre, conduit comme les deux précédentes à une déshydratation lorsqu'on tente de distiller le produit formé au cours de la réaction après avoir chassé le solvant.

Dans la quatrième méthode on opère en milieu alcalin puisqu'il y a formation continuelle de diméthylamine au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Le titrage en continu de cette amine ([4]) nous a permis de constater que pour les trois alcools considérés la réaction évolue normalement jusqu'au stade $(RO)_2PN(CH_3)_2$, ce n'est que lorsqu'on tente l'alcoolyse du troisième groupe amide de $P[N(CH_3)_2]_3$ que cette dernière fait place à une rétrogradation par déshydratation avec formation du carbure éthylénique. Nous avons entrepris alors d'isoler à l'état pur le composé intermédiaire formé au cours de cette réaction et d'en préparer le thiophosphate correspondant par addition de soufre élémentaire, ce qui a pour but de stabiliser la molécule pour les composés (*a*), (*b*) et (*e*) (tableau I).

Tableau I.

	Composition.		É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_t^t.		Rdt (%).
(*a*)	$(CH_3)_3COP[N(CH_3)_2]_2$	$C_8H_{21}PON_2$	$54/_{10}$	$1{,}444/_{19}$	0,8968	20°	58
(*b*)	$[(CH_3)_3CO]_2PN(CH_3)_2$	$C_{10}H_{24}PO_2N$	$60/_{8}$	$1{,}433/_{17}$	0,9034	17	54
(*c*)	$(CH_3)_3COP(S)[N(CH_3)_2]_2$	$C_8H_{21}POSN_2$	$73/_{0,5}$	$1{,}480/_{20}$	1,0181	18	50
(*d*)	$[(CH_3)_3CO]_2P(S)N(CH_3)_2$	$C_{10}H_{24}PO_2SN$	$76/_{0,5}$	$1{,}463/_{19}$	1,007	18	40
(*e*)	$[(CH_3)(CH_3)(C_2H_5){\to}CO]_2PN(CH_3)_2$	$C_{12}H_{28}PO_2N$	$50/_{0,05}$	$1{,}441/_{21}$	0,9119	22	50
(*f*)	$[(CH_3)(CH_3)(C_2H_5){\to}CO]_2P(S)N(CH_3)_2$	$C_{12}H_{25}PO_2SN$	$88/_{0,05}$	$1{,}466/_{20}$	0,994	20	50
(*g*)	$[(C_2H_5)_3CO]_2PN(CH_3)_2$	$C_{16}H_{36}PO_2N$	$80/_{0,05}$	$1{,}454/_{25}$	0,947	20	36

[Dans un travail antérieur ([5]) nous avons étudié la cinétique de l'alcoolyse de $P[N(CH_3)_2]_3$ par le butanol tertiaire, par R. M. N. On y indique la préparation détaillée des quatre premiers produits du tableau I.]

Une étude préliminaire a montré que la meilleure méthode de synthèse des composés intermédiaires $ROP[N(CH_3)]_2$ et $(RO)_2PN(CH_3)_2$ est celle qui est représentée dans le schéma suivant :

$$[(CH_3)_2N]_2PCl + RONa \xrightarrow[5\text{-}10^\circ]{\text{Toluène}} [(CH_3)_2N]_2POR + ClNa,$$

$$(CH_3)_2NPCl_2 + 2RONa \xrightarrow[5\text{-}10^\circ]{\text{Toluène}} (CH_3)_2NP(OR)_2 + 2ClNa.$$

Nous avons ainsi préparé les corps représentés dans le tableau I.

Par l'étude actuellement en cours de la cinquième méthode de synthèse, qui est une réaction d'alcoolyse des composés intermédiaires purs (*b*), (*e*) et (*g*) par les alcools correspondants, nous pensons préciser le mécanisme de cette réaction.

Il est permis de croire cependant que la difficulté sinon l'impossibilité d'isoler les phosphites (I), (II) et (III) est attribuable à leur structure même plutôt qu'au milieu dans lequel ils prennent naissance.

(1) G. M. KOSOLAPOFF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, p. 4953.
(2) G. M. KOSOLAPOFF, Communication privée.
(3) G. EWART, D. S. PAYNE, A. L. PORTE et A. P. LANE, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3984.
(4) R. BURGADA, *Ann. Chim.*, 1963, p. 347.
(5) R. BURGADA, Mlle G. MARTIN et G. MAVEL, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoires de Chimie de l'École Normale Supérieure, Paris, 5e*
et Laboratoire de Synthèse organique
de la Faculté des Sciences de Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *La* 1β-*méthylhydrocortisone*. Note (*) de MM. **Daniel Bertin** et **Jacques Perronnet**, transmise par M. Léon Velluz.

Parmi toutes les substitutions auxquelles s'est prêtée jusqu'ici la famille des cortisoniques, il est surprenant d'observer l'absence de dérivé méthylique en 1 et ceci d'autant plus que la méthylation en série stéroïde a été pratiquée par la mise en œuvre de nombreuses méthodes (1). Au cours de nos essais dans ce domaine (2), la 1β-méthylhydrocortisone a particulièrement retenu notre attention en raison de la proximité du groupe méthylique en 1β et de l'hydrogène 11α, tous deux équatoriaux.

1. Pour introduire le méthyle, nous avons choisi l'addition 1-4 du réactif de Grignard sur un Δ^1-3-cétostéroïde offrant déjà en 17 les substituants caractéristiques des cortisones (VII). L'accès à cet intermédiaire exige huit stades à partir de la tricétone stéroïde (I). En effet, si la matière première offre l'avantage d'une chaîne dihydroxyacétonique déjà en place, la jonction cis des cycles A/B n'autorise pas un accès direct de la position 2 pour créer la double liaison 1-2. Il faut donc recourir, pour lever cette difficulté, à une attaque de proximité de la position 1 à partir de l'hydroxyle 11α.

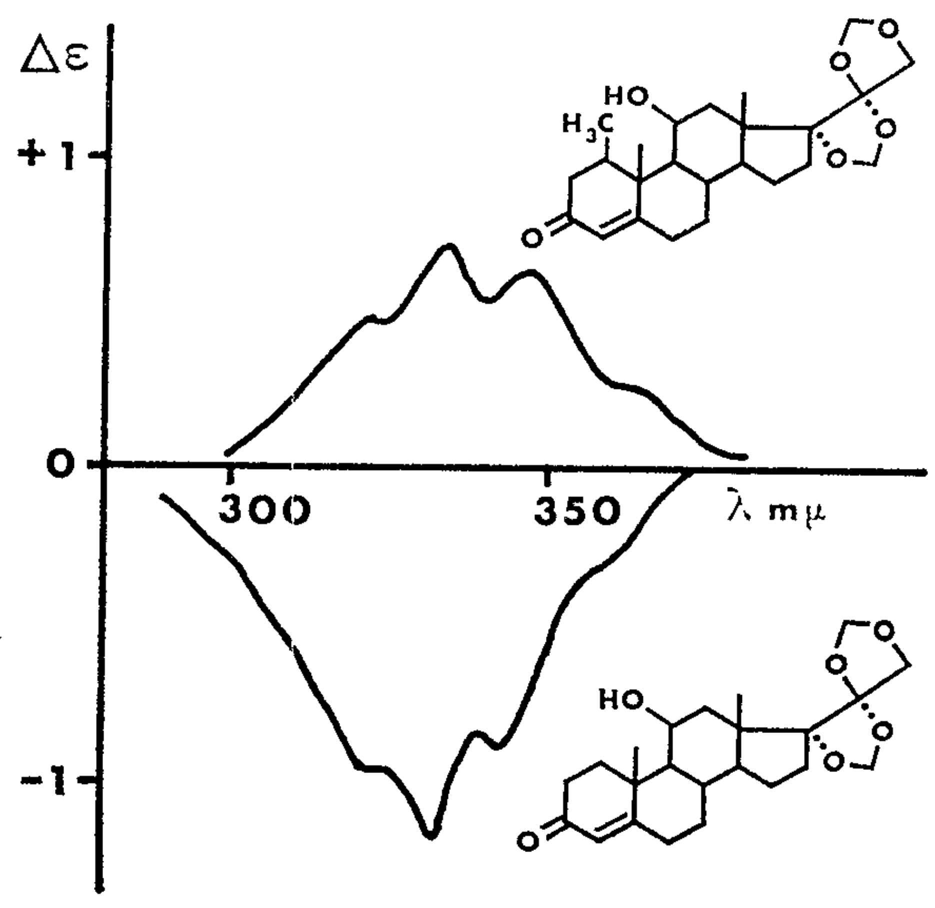
I → II → III → IV → V → VI → VII → VIII → IX → X → XI

Après les protections usuelles de la chaîne et de la cétone en 3 [(II), (III)], le carbonyle en 11 est réduit en hydroxyle 11α (IV). L'oxydation par le

tétracétate de plomb engendre un dérivé époxy 1-11 (V) dont le traitement acide entraîne l'ouverture avec apparition du groupe cétoéthylénique (VI). Par un jeu d'oxydation et de réduction, on accède en trois stades à la structure VII présentant l'hydroxyle 11β.

L'addition du réactif de Grignard, catalysée par le chlorure cuivreux, s'effectue, selon une attaque axiale, par la face β la plus dégagée.

A partir de ce corps (VIII), on obtient la 1β-méthylhydrocortisone (XI) (F 196°; $[\alpha]_D + 25°,5$ en dioxane) par les opérations usuelles de bromuration, débromhydratation et libération de la chaîne latérale [(IX), (X), (XI)]. On doit noter que dans les réactions ici décrites la création de la double liaison 3-4, modifiant la conformation du cycle A, entraîne pour le méthyle 1β le passage de la position axiale à la position équatoriale. L'interaction qui apparaît alors est nettement révélée par la détermination du dichroïsme circulaire optique effectuée en dioxane à partir du corps X et de son analogue non méthylé en 1 (*figure*).



2. Par le jeu de transformations déjà connues, on a pu faire dériver de la 1β-méthylhydrocortisone :

— la 1β-méthylcortisone (F 177°; $[\alpha]_D + 83°,5$ en dioxane), par oxydation chromique de l'hydroxyle du corps X puis déblocage de la chaîne latérale;

— la 1-méthylprednisolone (F 260°; $[\alpha]_D - 4°$ en dioxane), par déshydrogénation de X à l'aide de dichlorodicyanoquinone, puis déblocage de la chaîne latérale;

— la 1-méthylprednisone (F 230°; $[\alpha]_D + 168°,5$ en dioxane), par oxydation chromique de l'hydroxyle en 11 du diène $\Delta^{1,4}$ puis déblocage de la chaîne latérale.

(*) Séance du 16 septembre 1963.

(1) E. TOROMANOFF, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 888.

(2) G. AMIARD, J. MATHIEU, R. HEYMÈS et TRUONG VAN THUONG, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1031.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérie cis-trans des styryls-cétones.* III. *Cis-4'-hydroxychalcones.* Note de MM. **Ladislas von Hahn** et **Jean-François Miquel**, transmise par M. Max Mousseron.

L'absorption en lumière ultraviolette des isomères cis et trans de 4'-hydroxychalcones a été mesurée après séparation chromatographique. La courbe d'absorption obtenue au photoéquilibre et qui comporte une seule bande dans la région 300 mμ est en fait la superposition des deux bandes caractéristiques des isomères cis et trans.

L'isomérisation trans → cis des chalcones peut être aisément suivie par la variation de l'absorption en lumière ultraviolette. Sous l'influence d'une irradiation la bande caractéristique de la structure trans (300-350 mμ, bande III) subit un effet hypsochrome avec réduction de l'intensité d'absorption. Simultanément une bande « cis » apparaît à 250-260 mμ (bande II).

Au cours d'une étude sur l'isomérisation d'hydroxychalcones en solution alcoolique une anomalie dans les courbes d'absorption a été notée lors de l'isomérisation des 4'-hydroxychalcones (substitution sur le noyau B) (1).

Pour celles-ci l'isomérisation se traduit uniquement par l'abaissement de l'intensité de la « bande trans » (III) sans l'apparition simultanée d'une « bande cis » (II). Le but du travail présenté dans cette Note était de vérifier l'hypothèse précédemment émise : les bandes de type II ayant leur origine dans les formes de résonance de la portion acétophénone (ou vinylphénylcétone) de la molécule, la présence d'un groupement donneur d'électrons devrait provoquer un effet bathochrome; la bande II se trouvant déplacée vers les grandes longueurs d'onde serait alors masquée par la bande III encore présente au photoéquilibre; une séparation chromatographique des isomères cis et trans devrait mettre en évidence l'effet bathochrome subi par la bande II de l'isomère cis.

Irradiation. — Elles ont été effectuées dans des cuvettes en quartz contenant 3 ml d'une solution de la chalcone dans le chlorure de méthylène (0,0004 M). Les temps d'irradiation varient entre 30 s et 120 mn. Une lampe à vapeur de mercure Philips CS 150 munie d'un filtre au sulfate de nickel (10 %) a été utilisée.

Chromatographies. — Les solutions irradiées sont évaporées au bain-marie à 70° sous azote, puis les cristaux repris par l'éthanol à 99,5 % à la concentration de 0,0004 M, par l'acétone ou le chloroforme en cas d'insolubilité dans l'éthanol. Des solutions similaires sont préparées avec les substances non irradiées.

Les mises en solution ainsi que les chromatographies et élution sont effectuées en chambre noire éclairée par une lumière rouge de faible intensité.

Les chromatogrammes ont été effectués sur du papier Macherey Nagel and Co., Duren, Mn 214 acétylé (environ 10 %) (33,5 × 27,5 cm) et développés par un mélange méthanol-eau (4/1). Une des bandes ayant reçu la solution irradiée est examinée à l'aide d'une lampe Hanovia Chromalite, dans certains cas les taches sont mises en évidence par le réactif de Folin-Ciocalteu (2).

Une deuxième bande de papier ayant reçu la même solution et le même traitement est alors découpée en fonction de la position reconnue des isomères cis et trans. Ces pièces de

papier sont extraites par deux fois 2,5 ml d'éthanol, puis les extraits analysés dans un spectrophotomètre « Zeiss PMG 2 » après dilution convenable. Comme solution de référence on utilise les extraits provenant d'un papier ayant subi un traitement similaire avec le seul solvant.

Les courbes d'absorption sont alors comparées avec celles obtenues à partir de solution non irradiée (trans) et irradiée (photoéquilibre).

Le tableau I donne les résultats obtenus. Le R_f des isomères cis et trans seront discutées en détail dans un prochain travail et seule l'absorption ultraviolette des isomères sera ici considérée.

Lutz et Jourdan ont les premiers séparés et étudiés l'absorption ultraviolette de la benzalacétophénone ([3]). Black et Lutz ont ensuite effectué la séparation des isomères de trois chalcones ([4]). Dans les deux cas une technique de cristallisation fractionnée a été utilisée après irradiation d'une solution trans. Malgré les précautions prises et les soins apportés par ces auteurs à leur expérimentation, il semble bien que les isomères cis contiennent encore de faibles proportions d'isomère trans.

Dans le cas présent le problème est encore rendu plus délicat par le fait qu'un grand nombre de nos substances sont extrêmement sensibles à la lumière aux concentrations utilisées. Même à la suite d'une séparation chromatographique très nette des deux isomères on ne peut être certain d'obtenir un isomère pur que si des précautions rigoureuses ont été prises pour l'élution et la mesure. La tendance à exister sous la forme photoéquilibre de certaines de ces substances est si grande qu'il serait hasardeux de garantir l'exactitude absolue des valeurs présentées; le pourcentage réciproque d'un isomère dans l'autre ne dépassant pas toutefois 3 %.

La bande d'absorption en lumière ultraviolette de la cis-benzalacétophénone (substance n° 1) (bande II) est située à 247 mμ ($\varepsilon = 17\,300$). L'addition d'un groupe hydroxyle en position para sur le noyau B provoque un déplacement de cette bande de 50 mμ.

Ce large effet bathochrome contraste avec l'insensibilité de la bande III « trans » pour cette même transformation; il confirme l'attribution de la bande II à la structure acetophénone de la molécule. L'effet bathochrome n'est cependant que de 36 mμ en passant de l'acétophénone à la *p*-hydroxyacétophénone; le déplacement plus accentué de la bande II chez la cis chalcone est également un argument supplémentaire de la participation du noyau A au système résonnant.

Enfin ce déplacement de 50 mμ de la bande cis rejette celle-ci sous l'enveloppe de la bande trans lorsque la 4'-hydroxychalcone se trouve au photoéquilibre et son existence prouve l'hypothèse émise (*fig.* 1).

Les cinq autres 4'-hydroxychalcones ainsi que les 4'-méthoxychalcones confirment le phénomène : le déplacement bathochromique de la bande II étant dans tous les cas supérieur à 40 mμ par rapport à celui de la chalcone non substituée.

TABLEAU I.

Nos	Noyau A.	Noyau B.	Isomère trans. Bande I. λM (mμ).	Isomère trans. Bande I. εM (10^{-4}).	Isomère trans. Bande III. λM (mμ).	Isomère trans. Bande III. ε (10^{-4}).	Isomère trans. R_f.	Isomère cis. Bande I. λM (mμ).	Isomère cis. Bande I. εM (10^{-4}).	Isomère cis. Bande II. λM (mμ).	Isomère cis. Bande II. εM (10^{-4}).	Isomère cis. R_f.	Références.
1...	H	H	229	0,73	309	2,60	0,42	–	–	247	1,73	0,52	(1)
8...	3-OH	H	–	–	306	1,98	0,37	210	2,44	253	1,55	0,55	(1)
3...	H	4'-OH	224	1,29	317	2,90	0,38	223	1,64	297	1,56	0,56	(1)
24...	4-OC_2H_5	4'-OH	235	1,44	345	2,38	0,32	–	–	288	1,48	0,53	–
14...	3-OH	4'-OH	241	1,05	322	2,66	0,36	–	–	295	1,83	0,61	(1)
26...	3.4-di-OCH_3	4'-OH	238	1,24	354	2,93	0,25	–	–	255 / 293	1,85 / 1,67	0,55	–
16...	3-Cl	4'-OH	233	1,44	317	2,56	0,32	227	2,55	297	1,61	0,55	(1)
18...	4-Cl	4'-OH	229	1,34	319	3,01	0,33	227	1,67	298	1,66	0,54	(1)
5...	4-OCH_3	4'-OCH_3	231	1,61	339	3,00	0,26	225	1,70	287	1,64	0,42	(1)
15...	3-OH	4'-OCH_3	–	–	315	2,73	0,32	–	–	293	1,80	0,54	(1)
25...	4-OC_2H_5	4'-OOC—CH_3	242	1,24	346	2,68	0,26	–	–	254	1,89	0,41	–
29...	3-OOC-CH_3	4'-OOC—CH_3	225	1,42	306	2,68	0,24	–	–	258	1,72	0,44	–
27...	3.4-di-OCH_3	4'-OOC—CH_3	262	1,66	357	2,48	0,21	–	–	255	1,85	0,44	–
12...	3-OH	4'-Cl	–	–	309	2,58	0,29	–	–	259	1,96	0,49	–
17...	3-Cl	4'-Cl	230	1,55	303	3,14	0,22	–	–	262	1,62	0,40	–

Pour les dérivés 4'-acétoxylés le déplacement bathochrome est de l'ordre de 10 mμ; pour ces substances la bande II est parfaitement différenciée au photoéquilibre (*fig.* 2). La *p*-acétoxyacétophénone ($\lambda_M = 250$ mμ; $\varepsilon = 1{,}36.10^{-4}$) subit un effet bathochrome similaire de 8 mμ par rapport à l'acétophénone.

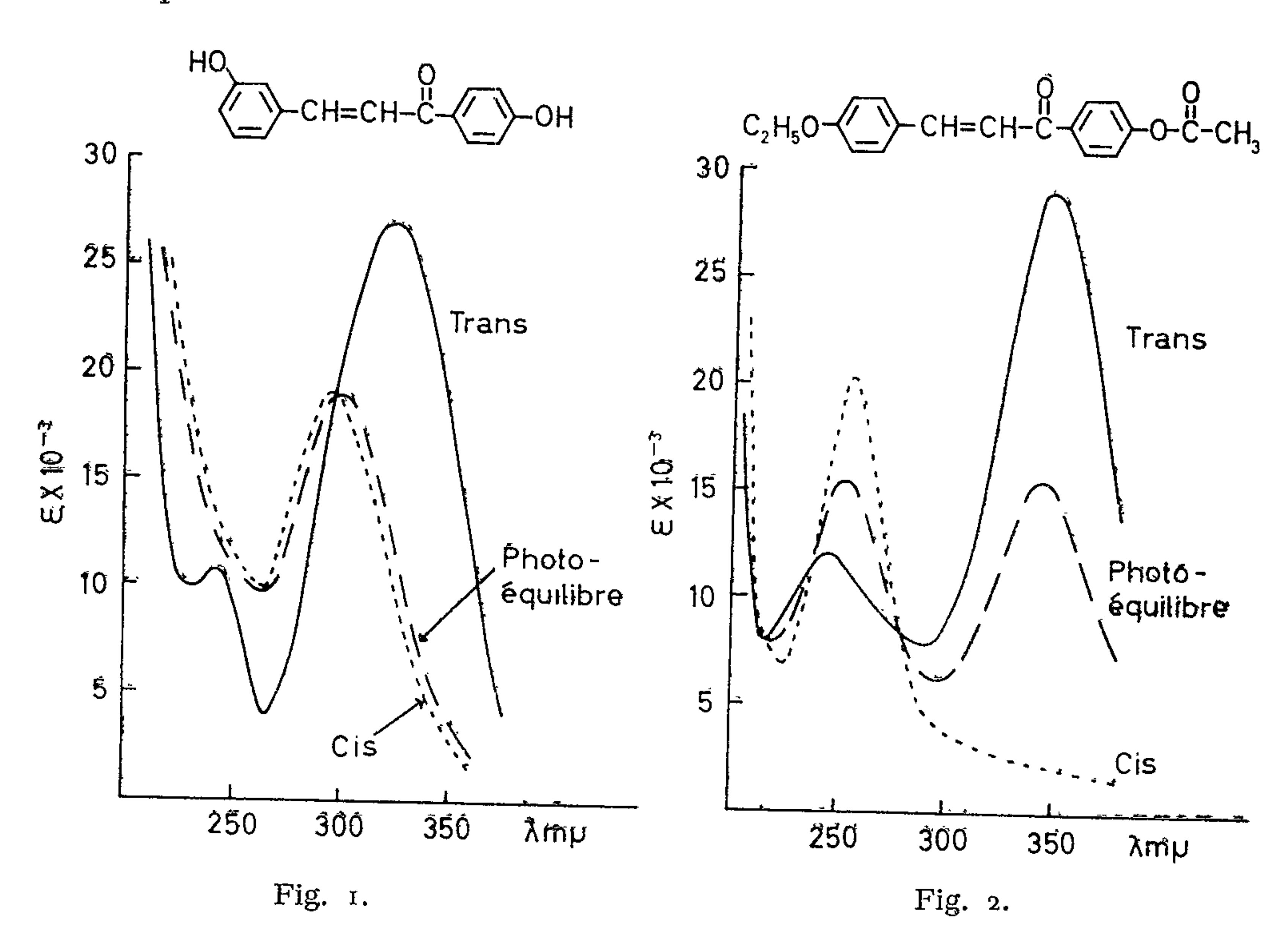


Fig. 1. Fig. 2.

Les figures 1 et 2 montrent également que les pourcentages d'isomères cis et trans au photoéquilibre peuvent varier considérablement d'une chalcone à l'autre.

L'absorption des isomères trans purs décrits dans ce travail et les valeurs données pour ces mêmes isomères mis en solution sans protection de la lumière [(1), tableau I] montre dans ce dernier cas la présence presque générale de proportions variables d'isomères cis.

(1) J.-F. Miquel, *Bull. Soc. Chim.*, 1961, p. 1369.
(2) O. Folin et V. Ciocalteu, *J. Biol. Chem.*, 73, 1927, p. 627.
(3) R. E. Lutz et R. H. Jourdan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 4090.
(4) W. B. Black et R. E. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5134.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier*
et *Laboratoires de Recherches Ferrosan, Malmö, Suède.*)

GÉOLOGIE. — *Présence d'une « pseudo-couverture » du Flysch à Helminthoïdes dans la zone subbriançonnaise des nappes de l'Embrunais-Ubaye.* Note de M. **Claude Kerckhove**, transmise par M. Léon Moret.

Une part importante du flysch considéré jusqu'à présent comme subbriançonnais au Sud de l'Ubaye (région des Séolanes) est en réalité du Flysch à Helminthoïdes qui a fourni des microfaunes du Crétacé supérieur. Ce flysch repose sur des séries Lutétiennes avec lesquelles il est plissé et écaillé. Le contact pourrait ne pas être purement mécanique et rappelle certains faits décrits dans les Apennins.

Des lambeaux de calcaires à Helminthoïdes sont connus depuis longtemps en basse Ubaye, sous le massif subbriançonnais du Morgon; ils constituent là une partie du flysch du « soubassement de l'écaille de Dramonasc » : cette unité, définie jadis par D. Schneegans, s'insère entre l'autochtone et les premiers replis du Morgon (1). De même, on connaît depuis E. Haug les affleurements de calcaires à Helminthoïdes du Martinet, entre Barcelonnette et le Lauzet, où ils étaient naguère exploités en carrière pour une fabrique de chaux (2). Enfin, Mme Y. Gubler-Wahl signale dans sa thèse l'apparition soudaine des traces d'Helminthoïdes dans le « Bartonien » de la nappe de l'Ubaye (3).

A l'époque où ces faciès énigmatiques se trouvaient sans contestation rapportés à l'Éocène supérieur et semblaient être le terme ultime d'un « flysch » au sens large enveloppant uniformément les écailles mésozoïques des nappes, leur découverte dans des unités très externes ne posait pas de problème particulier.

Il n'en est plus de même à l'heure actuelle où l'on a peu à peu reconnu partout l'âge Néocrétacé de cette formation, aussi bien en Embrunais-Ubaye qu'en Ligurie et dans les Préalpes et, de ce fait, envisagé qu'elle puisse provenir d'un domaine « ultra-pennique », sans doute piémontais.

En ce qui concerne la région de la basse Ubaye, la recherche systématique de tels affleurements de Flysch à Helminthoïdes entreprise pendant l'été 1963 m'a montré que, loin d'être sporadiques et accidentels, ils se prolongeaient *tout au long du front des nappes*, depuis le Lauzet d'Ubaye jusqu'aux environs d'Allos dans le haut Verdon, de part et d'autre du massif des Séolanes et jusque sur le revers septentrional du massif du Pelat, vers le col du Talon; la route de Barcelonnette au col d'Allos montre en particulier une belle série de Flysch à Helminthoïdes entre le hameau des Agneliers et le double lacet qui précède le col.

Ce flysch occupe en fin de compte une place appréciable dans la zone subbriançonnaise, dans une situation comparable à celle du Flysch à Helminthoïdes d'Ancelle sous le massif de Piolit, entre Drac et Durance, connu depuis les travaux de M. Gignoux et L. Moret (4). *Cette situation est toute différente de celle de la nappe du Flysch à Helminthoïdes suprabriançonnaise qui couronne l'édifice des nappes au-dessus de la « cicatrice de Jausiers ».*

On est donc en présence d'une unité structuralement distincte et dont les caractères sont les suivants :

Position structurale. — Dans les replis et écaillages des séries subbriançonnaises, parfois directement en contact sur l'autochtone, toujours *sous* les écailles de la « cicatrice de Jausiers »; ce flysch est donc souvent écrasé, contrairement à celui de la nappe supra-briançonnaise; il se présente en lames isoclinales dépassant souvent une puissance de 100 m, à pendage Nord-Est, intriquées avec des calcschistes planctoniques, des séries à nummulites, ou avec un « flysch noir » assez particulier sur lequel nous reviendrons; dans la région du col d'Allos, il enveloppe la formation du Pelat qui émerge vers le Sud-Est en une sorte de vaste pli couché.

Faciès. — Prédominance des faciès de calcaires fins à patine blonde souvent riches en traces d'Helminthoïdes, associés à des séquences granoclassées comportant des grès fins, des microbrèches ou des brèches à leur base; ces dernières, polygéniques, riches en matériel cristallin parfois roulé, n'ont jamais été observées dans le Flysch à Helminthoïdes supra-briançonnais. La stratification, qui est parfois soulignée de minces niveaux de schistes noirs, est souvent perturbée, rendant l'identification de ce flysch assez difficile : les séquences sont dissociées et tronçonnées, les joints schisteux gonflent, et l'affleurement s'empâte de produits de solifluction d'où émergent des morceaux de grès et de calcaires. Il est pour l'instant impossible de décider si cette « dissociation » qui évoque des phénomènes de slumpings est purement tectonique.

Position stratigraphique dans le subbriançonnais. — Ce Flysch à Helminthoïdes est en contact sans l'habituel « complexe de base » (5) avec des séries datées en général du Lutétien, c'est-à-dire soit sur un flysch sombre gréso-pélitique qui fait suite aux conglomérats ou brèches à grandes nummulites (type « lac d'Allos »), soit sur la série du Pelat (alternance de calcaires pélagiques, grès et brèches sur une forte épaisseur datée du Crétacé supérieur au Lutétien) (6).

Cependant il m'a fourni sur la route du col d'Allos des microfaunes à cachet néocrétacé, particulièrement des formes du groupe de *Globotruncana linneiana* (d'Orbigny) ainsi qu'un moule d'Inocérame et s'est montré partout dépourvu de nummulites.

Il faut noter que le contact entre ce Flysch à Helminthoïdes et son support nummulitique n'est jamais franc; il se manifeste en général par une formation chaotique comportant des schistes noirs, des lames de calcschistes planctoniques, des blocs de grès à nummulites ou des écailles de la série du Pelat.

S'il n'est pas douteux qu'une partie de cette formation intercalaire soit d'origine mécanique et constitue une sorte de mégabrèche à la base du Flysch à Helminthoïdes, il est, par contre, absolument certain que, en plusieurs endroits, on soit en présence d'un faciès de « *schistes à blocs clastiques* » *identiques aux* « *scisti farciti* » *connus dans les Appennins* où ils

caractérisent les « olisthostromes » sous les nappes ligures. Ces schistes à blocs sont typiques sur la route du col d'Allos à la cote 2 085 (versant Ubaye) : il s'agit d'une roche formée d'une matrice schisteuse elle-même à base de fins débris de schistes, dans laquelle sont noyés des blocs isolés hétérogènes pouvant atteindre un volume de 0,5 m^3; parmi ces blocs, on reconnaît des calcaires à patine blonde et cassure foncée du Flysch à Helminthoïdes, à côté d'autres espèces (grès, calcaires à pâte « tithonique ») encore non identifiées. En certains points, ces schistes à blocs contiennent d'énormes paquets de terrains mésozoïques, en particulier sous le Morgon (7) et vers le col du Talon, le tout pouvant se qualifier de « wildflysch ». Enfin, il est souvent impossible de séparer sur le terrain ce qui est « schiste à bloc » de ce qui est « flysch à Helminthoïdes dissocié ».

A l'Est de Gap, dans la région du col de Moissières, entre les écailles parautochtones de la Tour Saint-Philippe et le Flysch à Helminthoïdes d'Ancelle, s'intercale une formation de schistes à blocs contenant des lentilles de conglomérat polygénique à matériel sédimentaire et cristallin; au Nord d'Ancelle, sur le contrefort du massif des Autanes, ces mêmes conglomérats sont associés à une série de calcaires à lits siliceux et gréseux observée également dans la vallée de Réallon sous la klippe briançonnaise de la Pousterle avec le Flysch à Helminthoïdes de la Gardette. Malheureusement, ces derniers affleurements font partie de séries écaillées et leur interprétation reste encore tout à fait problématique.

Conclusions. — La zone subbriançonnaise des nappes de l'Embrunais-Ubaye possède donc une pseudo-couverture de Flysch à Helminthoïdes involvé dans les replis de cette zone. On doit donc envisager la mise en place de ce flysch sur le Subbriançonnais au cours d'une phase tectonique antérieure à celle qui a déterminé la formation de l'édifice actuel. Cette mise en place, qui pourrait se situer peu après le Lutétien, semble s'être déroulée dans des conditions spéciales marquées par l'absence du classique niveau de décollement que constitue d'habitude le « complexe de base », remplacé par une sorte de « wildflysch » d'origine mécanique ou même sédimentaire (schistes à blocs). On retrouve là, semble-t-il, certains traits caractéristiques du contact de resédimentation entre les nappes ligures et le Macigno toscan. Quelles qu'aient été les conditions de charriage, il en résulte malgré tout une structure d'ensemble qui se calque sur celle des Préalpes (8).

(1) D. SCHNEEGANS, *Thèse*, (*Mem. Carte géol. Fr.*, 1938, p. 131 et 209).
(2) E. HAUG, *in* D. SCHNEEGANS, p. 131.
(3) Mme Y. GUBLER-WAHL, *Thèse*, Paris, 1928, p. 127.
(4) M. GIGNOUX et L. MORET, *Description géologique du bassin supérieur de la Durance*, Grenoble, 1938, p. 78.
(5) *Cf.* les travaux de M. LANTEAUME. Il y aurait peut-être du complexe de base dans la région d'Ancelle.
(6) Y. GUBLER, J. SIGAL, J. ROSSET et C. KERCKHOVE, *C. R. Soc. géol. Fr.*, 1958, p. 341.
(7) D. SCHNEEGANS, *Ibid.*, p. 134.
(8) E. BADOUX, *in* livre Mém. Paul Fallot (*Mem. h. s. Soc. géol. Fr.*, 2, 1963, p. 379).

(*Institut Dolomieu, Laboratoire de Géologie-Minéralogie, Faculté des Sciences, Grenoble.*)

AGRONOMIE. — *Contribution à l'étude des matières organiques du sol.*
Note de MM. **Armand Lattes, Gérard Gui, Jean Magny** et **Jules Carles**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Une nouvelle méthode d'extraction de la matière organique du sol permet de pousser beaucoup plus loin l'extraction que les méthodes classiques et nous révèle que cette matière adhère au sol par des liaisons ioniques et organo-métalliques (chélatées) et qu'elle est composée de très grosses molécules complexes vraisemblablement soudées par cénapses.

Grâce à une nouvelle méthode d'extraction, nous avons pu étudier la matière organique du sol qui se trouve extraite dans des proportions bien plus grandes et séparée plus facilement des solvants que par les méthodes d'extraction classiques [1].

Au lieu de l'oxalate d'ammonium N/5 qui extrait les 2/5 de la matière organique présente, nous avons employé le carbonate d'ammonium M/2 dont le pouvoir extractif est à peu près le même et nous sommes parvenus à pousset beaucoup plus loin l'extraction à l'aide de reprises par l'ammoniaque 6N. L'avantage de cette méthode au carbonate d'ammonium est de pouvoir facilement éliminer le solvant par évaporation sous vide, alors qu'il est pratiquement impossible d'éliminer l'oxalate.

La matière organique extraite a été étudiée, soit telle qu'elle est libérée des solvants, soit après hydrolyse acide, soit après passage sur colonne échangeuse d'ions. Chacune des fractions obtenues a été étudiée, par spectrophotométrie d'absorption ultraviolette, par électrophorèse, et par chromatographie sur papier.

L'étude des produits bruts est assez décevante. La spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet ne fournit qu'une courbe étalée dont le maximum se situe aux environs de 2 600 à 2 800 Å. De leur côté l'électrophorèse et la chromatographie sur papier témoignent seulement de la présence de très grosses molécules dont l'hydrolyse acide et le passage sur colonnes de résines échangeuses d'ions ont rendu possible la reprise plus efficace de ces analyses et l'identification d'assez nombreux composants de ces molécules.

Parmi ces composants nous avons pu caractériser quelques glucides (glucose, fructose, mélibiose, etc.), quelques acides organiques (acide citrique, acide quinique, acide succinique, acide lactique et même acide malique), quelques acides aminés qui, par ordre d'importance, sont le glycocolle, l'acide aspartique, l'acide glutamique, la proline, l'alanine, les leucines, la sérine, la valine, la tyrosine, la thréonine, l'ornithine, la phénylalanine, la lysine, l'arginine, l'histidine.

L'ensemble des résultats, en particulier le remarquable pouvoir extractif des solutions ammoniacales apparaissant seulement après l'action

de l'oxalate ou du carbonate, nous révèle quelques aspects de la structure de la matière organique dans le sol. Il s'agit, comme le montre le résultat de l'électrophorèse, de très grosses molécules dans la structure desquelles entrent les acides aminés, les acides organiques et les glucides. Ces grosses molécules sont ordinairement liées au squelette minéral, la forme libre n'étant qu'une forme intermédiaire et provisoire destinée à être fixée plus ou moins vite.

La matière organique existe le plus souvent sous forme organo-métallique, et ne peut être solubilisée qu'après libération de ses dérivés mixtes et de ses liaisons avec l'argile.

Étant donné que les solutions de ces corps sont parfois utilisés comme solvants pour éluer les dérivés retenus sur les résines échangeuses d'ions, leur première action semble être de provoquer une sorte d'élution des substances retenues sur l'argile.

On a déjà montré en effet que la pectine est adsorbée sur l'argile par un mécanisme d'échange d'ions ou par une liaison calcium ([2]). Ce dernier type de liaison sous-entend un autre mode d'action des solutions d'extraction basée sur la présence d'agents chélatants nombreux dans la matière organique des sols ([3]). Nos observations des spectres d'absorption dans l'ultraviolet avec leur maximum à 2 600-2 800 Å fait présumer la présence de ces chélates avec le fer, très abondant dans le sol étudié.

Les corps comme l'oxalate ou le carbonate sont en effet des agents précipitants des métaux et peuvent entrer en compétition avec les agents chélatants pour l'ion métal.

Le déplacement de tels équilibres est extrêmement complexe et l'on a pu calculer, par exemple, que la seule étude d'une solution contenant un agent de chélation tétrabasique et un ion métallique bivalent qui possède une forme soluble hydrolytique aussi bien qu'une forme hydroxyde insoluble requiert la connaissance de 20 constantes d'équilibre ([4]).

Ces chélates fonctionnent à la manière de solutions tampon et dès qu'ils sont chargés électriquement, ils peuvent devenir très solubles dans l'eau.

Ces deux modes de liaison coexistent dans les terres, car les argiles ([5]) fixent, non seulement les substances ionisées, mais aussi et très fortement les chélates.

Les solutions de carbonate et d'oxalate d'ammonium sont donc susceptibles de libérer la matière organique de ses liaisons ioniques ou organo-métalliques et de rendre sa solubilisation possible. Cette solubilisation est en partie réalisée par l'ammoniaque libérée à partir de l'oxalate ou du carbonate au cours de ces opérations. La quantité libérée étant cependant nettement inférieure à celle qui serait nécessaire pour solubiliser la totalité de la matière organique libérée de ses combinaisons métalliques, un nouveau traitement par l'ammoniaque a évidemment une action complémentaire renforçatrice qui s'ajoute à une action hydrolysante partielle de la matière organique désormais libre.

Sous quelle forme cette matière organique se trouve-t-elle dans ces différentes solutions? Tout comme pour l'oxalate, il est vraisemblable qu'une partie du carbonate se combine avec des ions minéraux, eux-mêmes reliés à la matière organique, et c'est cet ensemble qui entre en solution.

Une certaine quantité de matière organique existe aussi sous forme chélatée, car nous avons vu plus haut que les chélates chargés électriquement sont très solubles dans l'eau.

Enfin, à cause de cette présence de groupements ioniques, carboxyliques ou hydroxylés, on peut expliquer encore la solubilité de certaines substances organiques n'entrant pas dans ces deux catégories précédentes.

Cependant tout ceci n'explique pas totalement les raisons pour lesquelles, une fois le solvant éliminé, la matière organique de structure très complexe et de masse moléculaire élevée se solubilise avec la plus grande facilité dans l'eau distillée. A plus forte raison, on ne comprend pas la facile solubilisation de la matière organique séparée des métaux chélatés ou complexés ([6]). La présence de nombreux protides, de glucides, d'acides, nous pousse à envisager pour les différents composés organiques un type de liaison intermoléculaire analogue à celui rencontré déjà pour les glucido-protéines, les lipido-protéines, etc., c'est-à-dire la liaison par cénapses.

Il en résulte : que les composés organiques engagés dans de telles liaisons ne sont pas solubles dans les solvants organiques classiques de ce type de composés; qu'ils résistent à l'action des diastases spécifiques émises par les microorganismes; qu'ils ne précipitent pas par addition d'un taux élevé de sels : carbonate, oxalate, etc.

L'hypothèse de la présence de cénapses dans la matière organique des sols est en accord avec toutes ces remarques convergentes. Dans ces conditions, la connaissance de la matière organique des sols et de la manière dont elle peut être fixée, soit par chélates, soit par ionisation, s'enrichira de toutes les recherches faites actuellement sur les cénapses et nous serons peut-être mieux à même de comprendre les relations pouvant exister avec les racines et les possibilités que peut avoir la plante d'utiliser la matière organique des sols.

([1]) A. LATTES, G. GUI, J. MAGNY et J. CARLES, *C. R. Acad. Agric.* (sous presse).

([2]) D. L. LYNCH, L. M. WRIGHT, E. E. HEARNS et L. J. COTNOIR, *Soil Science*, 84, n° 2, 1957, p. 113-126.

([3]) H. J. ATKINSON et J. R. WRIGHT, *Soil Science*, 84, n° 1, 1957, p. 1-11.

([4]) A. E. MARTELL, *Soil Science*, 84, n° 1, 1957, p. 13-26.

([5]) O. T. LUNT, N. MAIDAN et A. WALLACE, *Soil Science*, Soc. Amer. Pr., 20, 1956, p. 172-174.

([6]) M. SCHNITZER, P. A. SHEARER et J. R. WRIGHT, *Soil Science*, 87, n° 5, 1959, p. 252-257.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique et École Supérieure d'Agriculture de Purpan, Toulouse.*)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur la densité dans le manteau supérieur.* Note de M. **Georges Jobert**, présentée par M. Jean Coulomb.

Partant d'une relation empirique entre la vitesse V des ondes P et la densité ρ, Birch (1) obtient pour le modèle de Gutenberg une loi où ρ décroît avec la profondeur au sommet du manteau. Sans aborder la question de la stabilité d'un tel modèle, nous nous proposons de voir si des modifications apportées à la méthode classique de détermination de la densité sont susceptibles de confirmer cette décroissance de ρ.

La méthode d'Adams et Williamson a été étendue par Birch (2) au cas d'une couche homogène, en équilibre hydrostatique, où le gradient de la température T diffère du gradient adiabatique de la quantité τ. Il obtient la relation

$$(1)\qquad \frac{\rho'}{\rho}=\beta_T P'-\alpha T'=-\frac{g}{\Phi}+\alpha\tau,$$

où les dérivations sont prises par rapport à la distance au centre, r; P est la pression, β_T la compressibilité isotherme, α le coefficient de dilatation, g la gravité, $\Phi = k_s/\rho$, le rapport de l'incompressibilité adiabatique à la densité, quantité déduite des vitesses séismiques V et W. Pour expliquer une diminution de ρ avec la profondeur, il faudrait introduire des valeurs peu probables de τ, de l'ordre de 10°/km.

Mais cette formule n'est plus valable si la variation de la densité dépend non seulement de la pression et de la température, mais aussi d'un changement de matériau [(1), p. 306]. Supposons que le matériau situé à la distance r du centre, a, sous pression nulle et à une température déterminée prise comme zéro, une densité $\rho_0(r)$. Sa densité à la profondeur r est donnée par

$$\rho(r)=\rho_0(r)\exp\left[-\int_0^{T(r)}\alpha(r;\,0,\,0)\,d\theta+\int_0^{P(r)}\beta_T(r;\,T,\,p)\,dp\right].$$

Utilisant la formule classique

$$\left(\frac{\partial\beta_T(T,\,p)}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial\alpha(T,\,p)}{\partial p}\right)_T,$$

on obtient

$$(2)\qquad \frac{\rho'}{\rho}=-\alpha(r;\,T,\,P)\,T'+\beta_T(r;\,T,\,P)\,P'+\Psi,$$

l'écart Ψ à la formule classique étant donné par

$$(3)\qquad \Psi=\frac{\rho'_0}{\rho_0}+\int_0^{P(r)}\left(\frac{\partial\beta_T(r;\,T,\,P)}{\partial r}\right)_{T,p}dp-\int_0^{T(r)}\left(\frac{\partial\alpha(r;\,0,\,0)}{\partial r}\right)_\theta d\theta.$$

On dispose de peu de données sur les valeurs et les variations de β_T et α pour les matériaux susceptibles d'exister dans le manteau. Des lois de la forme

$$\alpha(r;\,0,\,0) = D\rho_0''', \qquad \beta_T(r;\,0,\,0) = B\rho_0''$$

semblent plausibles. Nous admettrons qu'elles restent valables avec les mêmes coefficients m et n pour les pressions et les températures existant dans le manteau supérieur. D'autre part, le coefficient α varie relativement peu avec la température [(2), tableau 7]. Soit $\overline{\alpha}$ une valeur moyenne de $\alpha(r;\,T,\,0)$ dans l'intervalle $(0,\,T_{max})$. Dans ces conditions, on obtient pour Ψ

$$\Psi = \frac{\rho'_0}{\rho_0}\left[1 + n\,\mathrm{Log}\frac{\rho(r;\,T,\,P)}{\rho(r;\,T,\,0)} - m\,\overline{\alpha}T\right]$$
$$\# \frac{\rho'_0}{\rho_0}[1 + 3nf - m\,\overline{\alpha}T]$$

en introduisant la compression isotherme f. On peut se faire une idée des termes entre crochets en prenant des valeurs raisonnables pour les paramètres :

$$m = 2{,}5,\ n = -4{,}5, \qquad \overline{\alpha} = 2.10^{-5}/^{\circ}\mathrm{C}.$$

A une profondeur de l'ordre de 150 km des valeurs maximales de f et T sont 0,02 et 2 000°C, pour lesquelles le crochet vaut [1, 0,27, 0,10]. La réduction est donc importante. Pour expliquer une décroissance de la densité avec la profondeur, on devra donc supposer une décroissance nettement plus importante pour le paramètre ρ_0.

La connaissance des vitesses V et W permet, d'autre part, de calculer la fonction c définie par :

$$\frac{3}{c^3} = \frac{1}{V^3} + \frac{2}{W^3}$$

qui intervient dans la formule de Debye donnant la fréquence maximale ν_m dans le corps considéré

$$\nu_m = c\left[\frac{3N\rho}{4\pi A}\right]^{\frac{1}{3}},$$

où N est le nombre d'Avogadro et A la masse atomique. Supposons applicable au manteau la formule de Grüneisen :

$$(4) \qquad \gamma = \frac{d\,\mathrm{Log}\,\nu_m}{d\,\mathrm{Log}\,\rho} = \frac{\alpha\Phi}{C_P},$$

C_P étant la chaleur spécifique à pression constante.

Dans le cas des silicates, constituants probables du manteau, A est peu variable (1) et de l'ordre de 21 C. G. S. On a donc pratiquement

$$\frac{\rho'}{\rho} = \frac{\delta c'}{c} \qquad \text{en posant} \quad \gamma - \frac{1}{3} = \frac{1}{\delta}.$$

Si — comme cela est probable — γ reste supérieur à 1/3, toute diminution de c avec la profondeur est accompagnée d'une diminution de la densité.

En admettant que le paramètre de Grüneisen reste constant dans la couche, on obtient

$$\rho = \rho_1 \left(\frac{c}{c_1}\right)^{\delta}.$$

Le tableau donne dans cette hypothèse la densité en fonction de la profondeur, pour un modèle voisin de celui de Gutenberg et quelques valeurs de γ. On a pris

$$\rho_1 = 3,35 \text{ g/cm}^3, \qquad c_1 = 5,12 \text{ km/s à 50 km}.$$

z (km)	50.	100.	150.	200.	250.	300.
V (km/s)	8,206	8,000	7,959	8,050	8,241	8,500
W (km/s)	4,60	4,40	4,350	4,40	4,50	4,60
c (km/s)	5,120	4,904	4,851	4,907	5,019	5,133
Φ (km/s)^2	39,13	38,19	38,12	38,99	40,91	44,04
γ.	ρ (g/cm^3).					
$\frac{2}{3}$	3,35	2,945	2,850	2,949	3,156	3,377
1	»	3,141	3,090	3,143	3,251	3,363
$\frac{4}{3}$	»	3,209	3,174	3,211	3,284	3,359
$\frac{5}{3}$	»	3,244	3,217	3,245	3,300	3,357
2	»	3,265	3,243	3,266	3,310	3,355

Pour $\gamma = 5/3$, la densité décroît de 4 %, soit environ deux fois plus que dans les modèles de Birch (1); ceci est dû à la forte diminution de W qui intervient de façon prépondérante dans l'expression de c.

(1) F. Birch, *Geophys. J.*, 4, 1961, p. 295.
(2) F. Birch, *J. Geophys. Res.*, 57, 1952, p. 227.

(*Institut de Physique du Globe de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Réactions photosynthétiques de chloroplastes isolés de* Brassica chinensis. *Conditions améliorées.* Note de MM. **André Goffeau** et **Joseph-Marie Bové**, présentée par M. Raoul Combes.

Le lavage des chloroplastes entiers de chou est préjudiciable à la photophosphorylation : il y a inactivation des chloroplastes dans le temps et perte de protéines. Les chloroplastes isolés de feuilles jeunes photosynthétisent mieux que ceux extraits de feuilles adultes.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que les chloroplastes isolés de *Brassica chinensis* étaient capables de réduire à la lumière le ferricyanure et le NADP et qu'une photophosphorylation non cyclique accompagnait cette réduction. Néanmoins, le rapport ATP/2*e* ne dépassait pas 0,6 dans les meilleurs cas alors qu'il est presque toujours voisin de 1 avec les chloroplastes d'épinard. De même, les chloroplastes de chou donnent lieu à une photophosphorylation cyclique très active en présence de PMS, mais faible avec d'autres catalyseurs tels que la vitamine K_3 ou le FMN.

Nous avons recherché les causes pour lesquelles, avec les chloroplastes de chou, dans les expériences précédentes, le rapport ATP/*e* était inférieur à 1 et pourquoi la vitamine K_3 et le FMN catalysaient mal la phosphorylation cyclique.

TABLEAU I.

Influence du lavage des chloroplastes sur la phosphorylation non cyclique.

	Conditions.	Oxygène dégagé (µatomes en 15 mn).	ATP formé (µmoles).	$\frac{ATP}{2e}$.
Chloroplastes non lavés.	Lumière	3,2	2,0	0,6
	Obscurité	0,5	0,2	
Chloroplastes lavés.	Lumière	1,8	0,2	0,1
	Obscurité	0,9	0,1	

20 g de feuilles broyées dans 100 ml d'une solution 0,5 M en NaCl, 0,01 M en ascorbate de sodium et 0,5 M en tris-HCl, pH 8,0. Pour les chloroplastes « lavés », lavage par resuspension dans 30 ml de solution de broyage. Les chloroplastes lavés et non lavés sont resuspendus dans la solution de broyage diluée 10 fois mais la concentration en ascorbate est maintenue à 0,01 M. Les suspensions sont amenées à 0,5 mg de chlorophylle par millilitre.

Le mélange réactionnel complet contient dans un volume de 3 ml en micromoles : tris HCl, pH 8,0, 80; $HNa_2PO_4{}^{32}P$, 10; $MgCl_2$, 10; ADP, 10; ferricyacure de potassium, 20, ascorbate, 5 et ClNa, 2,5 introduits avec 0,5 ml de la suspension de chloroplastes. Atmosphère gazeuse dans les fioles de Warburg : azote; température : 15°C; illumination : 75 000 lx (exp. 274).

D'une façon générale, les chloroplastes utilisés dans les expériences de photosynthèse sont des chloroplastes lavés. Pour cela, les chloroplastes entiers, isolés du broyat initial par filtration sur gaze suivie d'une centrifugation à 1000 g, sont remis en suspension dans un grand volume de

milieu hypertonique, généralement tampon de broyage, et recentrifugés à 1000 g. On obtient ainsi des chloroplastes entiers « lavés » qu'on remet en suspension dans un faible volume de milieu hypotonique. Nous avons songé que cette opération pouvait être préjudiciable aux chloroplastes et pour cela nous avons comparé l'activité des chloroplastes lavés à celle des chloroplastes non lavés. Effectivement, ainsi que le montre le tableau I, nous avons constaté que les chloroplastes lavés réduisent moins vite le ferricyanure et que la phosphorylation non cyclique associée est très notablement diminuée. D'autre part, les fioles à l'obscurité indiquent que la photophosphorylation avec les chloroplastes non lavés n'est pas perturbée par une phosphorylation oxydative éventuelle.

Dans l'expérience que nous venons de mentionner, il s'est écoulé, entre le broyage des feuilles et le début des réactions photosynthétiques, 30 mn pour les chloroplastes non lavés et 60 mn pour les chloroplastes lavés.

Nous avons donc recherché si cette perte d'activité des chloroplastes lavés n'était pas due à une inactivation dans le temps. Effectivement, si l'on fait incuber des chloroplastes non lavés à l'obscurité pendant 30 mn à 0°C, ils phosphorylent moins bien ensuite (tableau II). La perte d'activité des chloroplastes lavés est donc partiellement attribuable à une inactivation dans le temps.

TABLEAU II.

Influence d'une incubation des chloroplastes non lavés à 0°C.

Incubation (mn).	Oxygène dégagé (µatomes).	ATP formé (µmoles).	$\frac{ATP}{2c}$.
0	3,8 en 21 mn	1,7 en 21 mn	0,45
0	3,8 »	1,7 »	0,45
30	4,2 en 30 mn	1,1 en 30 mn	0,26
30	4,4 »	1,1 »	0,25

Conditions : Comme pour le tableau I.

En outre, nous avons constaté qu'au cours du lavage les chloroplastes perdent des protéines, puisque le surnageant de lavage en contient. Cette perte, qui diminue notablement l'assimilation du CO_2 par les chloroplastes peut également expliquer en partie la diminution de l'aptitude à phosphoryler. Des expériences sont en cours pour vérifier si un facteur de phosphorylation analogue à celui d'Avron [2] est perdu au cours du lavage.

TABLEAU III.

Influence de l'âge des feuilles sur l'activité des chloroplastes non lavés.

Expérience n°	Oxygène dégagé (µatomes).	ATP formé (µmoles).	$\frac{ATP}{2c}$.
271 (feuilles jeunes)	4,0 en 15 mn	3,9	0,98
272 »	3,9 » 10 »	3,7	0,95
273 (feuilles adultes)	3,8 » 21 »	1,7	0,45

Conditions : Comme pour le tableau I.

Nous avons ensuite découvert un fait important, illustré dans le tableau III : les feuilles jeunes phosphorylent mieux que les feuilles adultes.

La phosphorylation catalysée par la vitamine K_3 est faible avec des chloroplastes isolés de feuilles adultes; le tableau IV montre que les chloroplastes de chou de Chine préparés à partir de jeunes feuilles sont capables d'utiliser la vitamine K_3 comme catalyseur de la phosphorylation cyclique et que la quantité d'ATP est plus que doublée lorsqu'on utilise des chloroplastes non lavés.

TABLEAU IV.

Influence du lavage des chloroplastes sur la phosphorylation cyclique à vitamine K_3.

Chloroplastes.	ATP formé (μmoles).
Non lavés	7,3 en 15 mn
	7,8 »
Lavés	2,9 »
	3,3 »

Préparation des chloroplastes et mélange réactionnel, comme pour l'expérience du tableau I, sauf que le ferricyanure est remplacé par 0,1 μmole de vitamine K_3 et que la concentration en ascorbate est de 0,5 μ mole, et la concentration en chlorophylle de 0,4 mg par 0,5 ml de suspension ajoutée (exp. 320). Illumination : 30 mn.

La photophosphorylation cyclique à PMS est beaucoup plus résistante à l'inactivation dans le temps; elle est peu touchée par le lavage et elle fonctionne bien avec des chloroplastes isolés de feuilles adultes.

L'utilisation de jeunes feuilles de chou et l'omission du lavage des chloroplastes nous ont permis d'obtenir un rapport ATP/2*e* de 1,0 dans la photophosphorylation non cyclique associée à la réduction du NADP.

(1) A. GOFFEAU et J. M. BOVÉ, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2644.
(2) M. AVRON, *Colloque de photosynthèse*, Gif-sur-Yvette, juillet 1963.

(*Institut français de Recherches fruitières,
6, rue du Général-Clergerie, Paris, 16e,
EURATOM, Biologie, Bruxelles* et *C. N. R. A., Versailles.*)

ZOOLOGIE. — *Sur l'écologie et la biologie de l'Hydracarien,* Arrenurus (Arrenurus) papillator *Müll* (1776). Note de Mme **France Cassagne-Méjean**, présentée par M. Robert Courrier.

En 1962, j'ai signalé pour la première fois dans la région montpelliéraine, les larves de l'Hydracarien *Arrenurus* (*Arrenurus*) *papillator* Müll. 1776 sur les ailes de *Sympetrum meridionale* Selys ([1]). Depuis, j'ai effectué dans des milieux différents, des recherches écologiques et biologiques sur ce parasite des Odonates.

Dans la région montpelliéraine, les larves d'*Arrenurus* (*A.*) *papillator* Müll. se rencontrent, suivant les endroits, sur les ailes de *Sympetrum meridionale* Selys, sur celles de *Sympetrum fonscolombei* Selys, sur la face ventrale du thorax et des premiers anneaux de l'abdomen de *Lestes barbarus* Fabr. En Camargue, aux environs de la Tour du Valat, ces larves sont également parasites de *Lestes barbarus* Fabr.. En Auvergne, dans la région de Murat, on les trouve sur la face ventrale du thorax de *Sympetrum flaveolum* L. et de *Lestes dryas* Kirby. Contrairement aux autres espèces d'*Arrenurus* que j'ai observées jusqu'à présent, les larves d'*Arrenurus* (*A.*) *papillator* Müll. parasitent indifféremment des Zygoptères et des Anisoptères. Le nombre de larves parasites varie beaucoup suivant les espèces d'Odonates. Il est nettement plus élevé chez les *Sympetrum* que chez les *Lestes* où j'en ai compté au maximum une dizaine. Ce nombre varie également chez le genre *Sympetrum* suivant l'emplacement des parasites. 50 larves sur le thorax de *Sympetrum flaveolum* L. représentent déjà un nombre élevé, alors qu'il peut y avoir plus de 300 larves sur les ailes de *S. meridionale* Selys.

L'habitat de cette espèce d'*Arrenurus* est étroitement lié à celui des larves des Odonates destinés à servir d'hôtes au stade imago. *Arrenurus* (*A.*) *papillator* Müll. peut vivre indifféremment dans les mares permanentes ou temporaires de la région montpelliéraine, dans les marais de faible salinité en Camargue, dans certains lacs de moyenne altitude (environ 1000 m) en Auvergne. Il doit supporter de grandes oscillations de température et d'importantes variations dans la teneur chimique des eaux.

Lorsque les larves se sont suffisamment accrues aux dépens de leur hôte, elles deviennent des pupes larvaires qui se détachent et tombent, soit dans l'eau, soit sur le sol des mares et des marais asséchés. Dans ce dernier cas, les pupes résistent fort bien à la dessiccation. Les pupes qui ne résistent pas en milieu sec sont en réalité des formes qui n'ont pas accumulé suffisamment de nourriture et qui seraient également destinées à périr en milieu humide. Pour les pupes larvaires qui tombent directement dans l'eau, l'éclosion des nymphes peut se faire de deux manières.

Tantôt elle a lieu rapidement, tantôt elle se fait au bout d'un temps assez long. Comme cas extrêmes, j'ai noté 20 jours et près de 6 mois. Il existe donc une diapause qui n'intervient pas toujours et dont la durée est variable puisque j'ai également observé des cas intermédiaires. Le facteur déterminant semble être un facteur climatique, la diapause étant d'autant plus longue que la température est plus basse. Dans les eaux froides des lacs d'Auvergne, elle peut durer tout l'hiver et les nymphes n'éclosent qu'à la fin de celui-ci. Dans la région montpelliéraine, j'ai observé deux cas. Les pupes larvaires prélevées sur *Sympetrum meridonale* Selys au début d'août donnent naissance aux nymphes octopodes à la fin de ce mois. Celles qui sont prélevées sur les représentants de la même espèce d'Odonate à la fin de septembre présentent une longue diapause et les nymphes éclosent seulement lorsque l'hiver s'achève. Au laboratoire, comme dans la nature, la température de l'eau étant forcément plus élevée pendant les grandes chaleurs d'août qu'aux approches de l'automne, celle-ci accélère le développement de l'Hydracarien.

Les nymphes octopodes issues des pupes larvaires mènent une vie active pendant quelques mois et se préparent au deuxième stade de pupe d'où naîtront les adultes. Parvenus à maturité, au bout d'un mois environ, ceux-ci s'accouplent. Les jeunes larves hexapodes issues des pontes recherchent alors, suivant les endroits, les larves de *Lestes* ou de *Sympetrum* prêtes à se métamorphoser, ces dernières étant utilisées comme moyen de passage sur l'imago.

(1) F. Cassagne-Méjean, *C. R. Soc. Biol.*, 157, n° 2, 1963, p. 357.

(*Biologie générale, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

EMBRYOLOGIE. — *La formation des ébauches phalliques chez l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note de M. **Albert Raynaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les premiers stades du développement des organes génitaux externes des Reptiles sont encore incomplètement connus, leur étude ayant été basée sur un matériel restreint ne comportant pas de stades assez jeunes [Unterhössel (1), Beuchelt (2), etc.]; pour ces raisons, j'ai repris l'étude de la formation des ébauches phalliques chez l'Orvet.

Matériel et technique. — Pour cette étude je disposais d'une soixantaine d'embryons d'Orvet (*Anguis fragilis* L.) dont les plus jeunes mesuraient 3,5 mm de longueur et les plus âgés pesaient environ 100 mg. Le prélèvement des œufs et la fixation des embryons ont été effectués selon la technique préconisée antérieurement (3); les embryons fixés ont été étudiés à la loupe binoculaire et leur région cloacale dessinée à la chambre claire ou photographiée; après inclusion, il sont été coupés en série et étudiés histologiquement.

Résultats obtenus. — L'étude du relief de la région cloacale et l'examen microscopique ont donné les résultats suivants :

1. Chez des embryons d'Orvet mesurant de 4 à 5 mm de longueur (courbure cervicale-courbure caudale), un renflement des parois latérales du corps se constitue sur les côtés de la future région cloacale; ces renflements sont dus à une prolifération du mésoderme somatopleural à l'extrémité caudale de la crête de Wolff (4); ils augmentent progressivement de volume et chez les embryons pesant de 25 à 30 mg, dont l'allantoïde atteint 3 à 4 mm de longueur, un léger sillon, disposé transversalement, subdivise chaque renflement en une portion craniale et en une partie caudale (*fig.* 1); la région craniale (é. l. cr. cl.) à peine surélevée représente l'ébauche de la moitié correspondante de la lèvre craniale du cloaque et se continue en avant dans le pédoncule de l'allantoïde; la partie caudale est incurvée, convexe caudalement et elle s'étend du côté médian pour se terminer près de l'emplacement de la chambre urodæale (empl. Ur.); dans cette partie caudale, deux ébauches vont s'individualiser : l'ébauche du membre postérieur (é. m. p.) dans la région dorsale; l'ébauche phallique (é. org. g. ext.) dans la zone ventrale. La différenciation de ces deux ébauches est plus apparente chez les embryons un peu plus développés, chez lesquels l'allantoïde atteint 5 à 6 mm de longueur (5) (*fig.* 2 et 3) : ici l'ébauche phallique (é. org. g. ext.) commence à se soulever; l'ébauche du membre postérieur (é. m. p.) est contiguë à la précédente, dans la partie dorsale du même bourrelet latéral; on voit sur la figure 2 que seule une légère dépression sépare l'ébauche phallique de l'ébauche du membre

postérieur ([6]). Cranialement la partie antérieure de chaque renflement latéral s'est soulevée en un bourrelet disposé obliquement, qui constitue l'ébauche d'une moitié de la lèvre craniale du cloaque (é. l. cr. cl.).

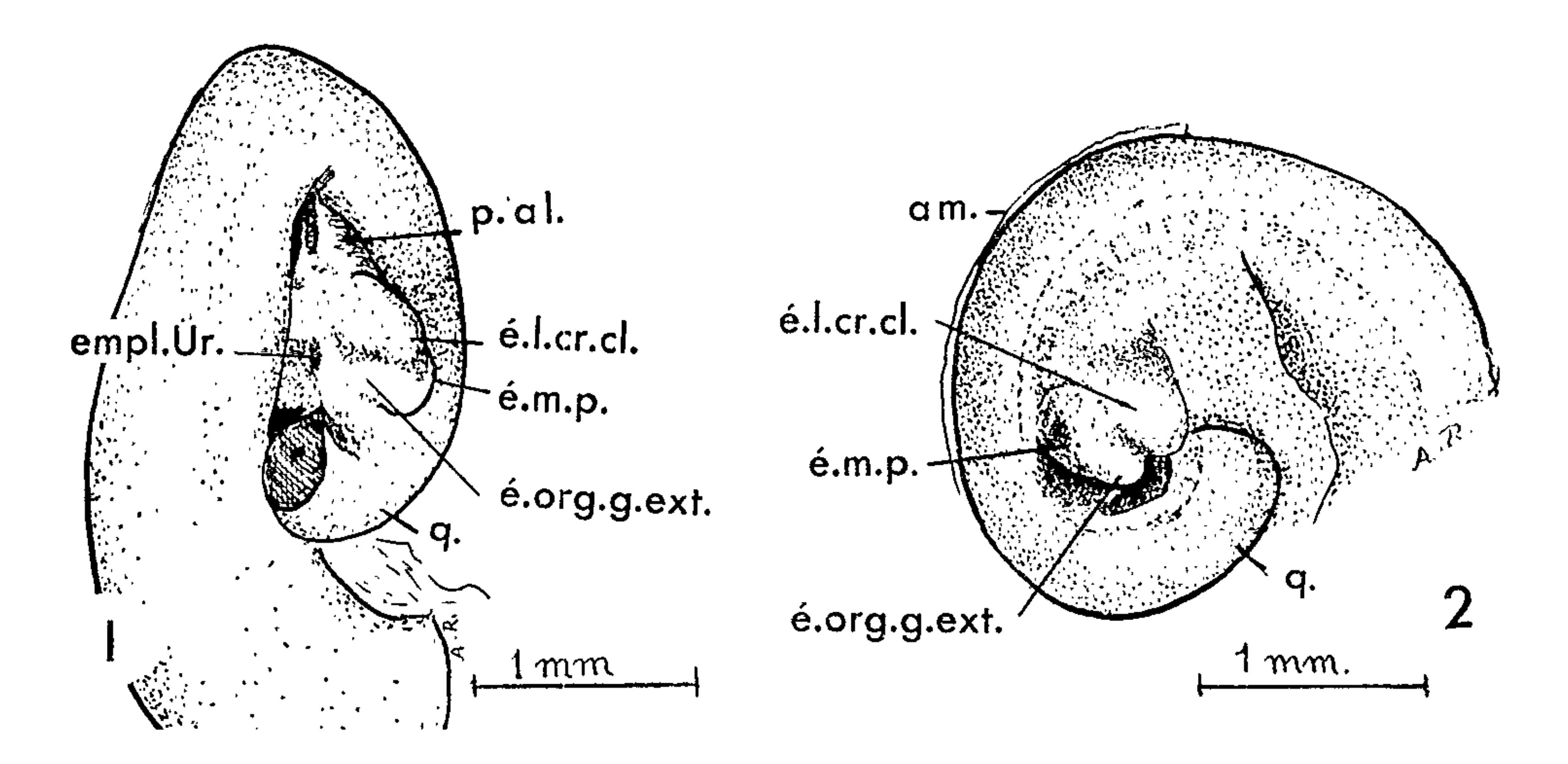


Fig. 1. — Région anale, en vue ventrale, d'un embryon d'Orvet de 4,5 mm de longueur.

Fig. 2. — Vue latérale de la partie postérieure du corps d'un embryon d'Orvet de 6,5 mm (*am.*, amnios; *é. l. cr. cl.*, ébauche d'une moitié de la lèvre craniale du cloaque; *é. m. p.*, ébauche du membre postérieur; *empl. Ur.*, emplacement de la chambre urodæale; *é. org. g. ext.*, ébauche d'un organe génital externe; *q.*, queue).

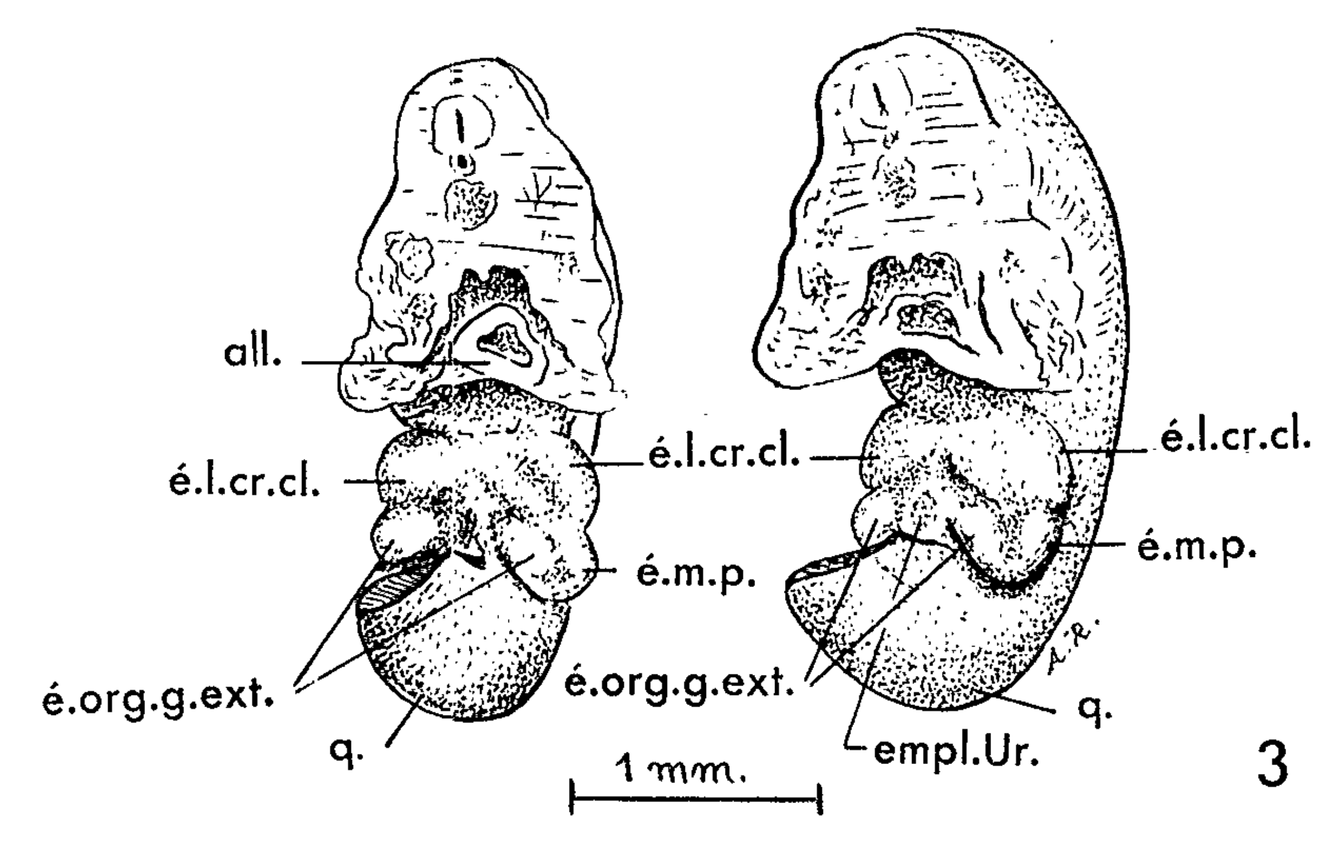


Fig. 3. — Vue ventrale (*à gauche*) et ventro-latérale (*à droite*) de la région anale d'un embryon d'Orvet de 6,5 mm de longueur (mêmes abréviations que pour la figure 1 et *al.*, section de l'allantoïde).

L'étude microscopique des embryons de 5 mm de longueur, au stade du bourgeon allantoïdien montre que la prolifération du feuillet mésodermique somatopleural, à l'extrémité caudale de la crête de Wolff, s'étend jusqu'au point où ce feuillet s'approche du bord latéro-ventral de la

chambre urodæale; chez l'embryon de 5,5 mm de longueur, dont l'allantoïde atteint 1,5 à 2,5 mm de longueur, l'amas de ces cellules mésodermiques s'étend davantage du côté médian jusqu'au bord ventral de l'urodæum; à un stade ultérieur (embryons pesant environ 25 mg), une partie des cellules mésodermiques somatopleurales s'accumule sous l'épiderme, de chaque côté de la chambre urodæale et forme là un amas qui va bientôt soulever l'épiderme en constituant une petite protubérance, l'ébauche phallique ([7]). La plus grande partie du matériel cellulaire qui forme l'ébauche phallique provient donc de la prolifération du mésoderme somatopleural; ce matériel a donc la même origine que celui qui forme l'ébauche du membre postérieur; en fait, le matériel mésodermique qui va prendre part à la formation de l'ébauche du membre et de l'ébauche phallique forme un amas sous-épidermique d'abord continu, dont les cellules présentent toutes les mêmes caractéristiques histologiques et histochimiques [en particulier, leur cytoplasme se teinte légèrement en rose par la pyronine, indication de la présence d'une certaine quantité de ribonucléines ([8])].

2. Les différentes ébauches qui viennent de s'individualiser s'hypertrophient bientôt et s'éloignent les unes des autres. Chez l'embryon de 50 mg (*fig.* 4) les ébauches phalliques, plus volumineuses, se présentent sous forme de deux protubérances ovoïdes (à grand axe transversal) disposées de part et d'autre de la membrane anale; les ébauches des membres postérieurs (é. m. p.) se sont éloignées du côté dorsal; les ébauches paires de la lèvre craniale du cloaque se sont réunies sur la ligne médiane en une lèvre disposée transversalement qui conserve des traces de son origine double; du côté caudal deux petites surélévations (é. l. c. cl.) situées en arrière des ébauches des organes génitaux externes représentent les ébauches paires de la lèvre caudale du cloaque.

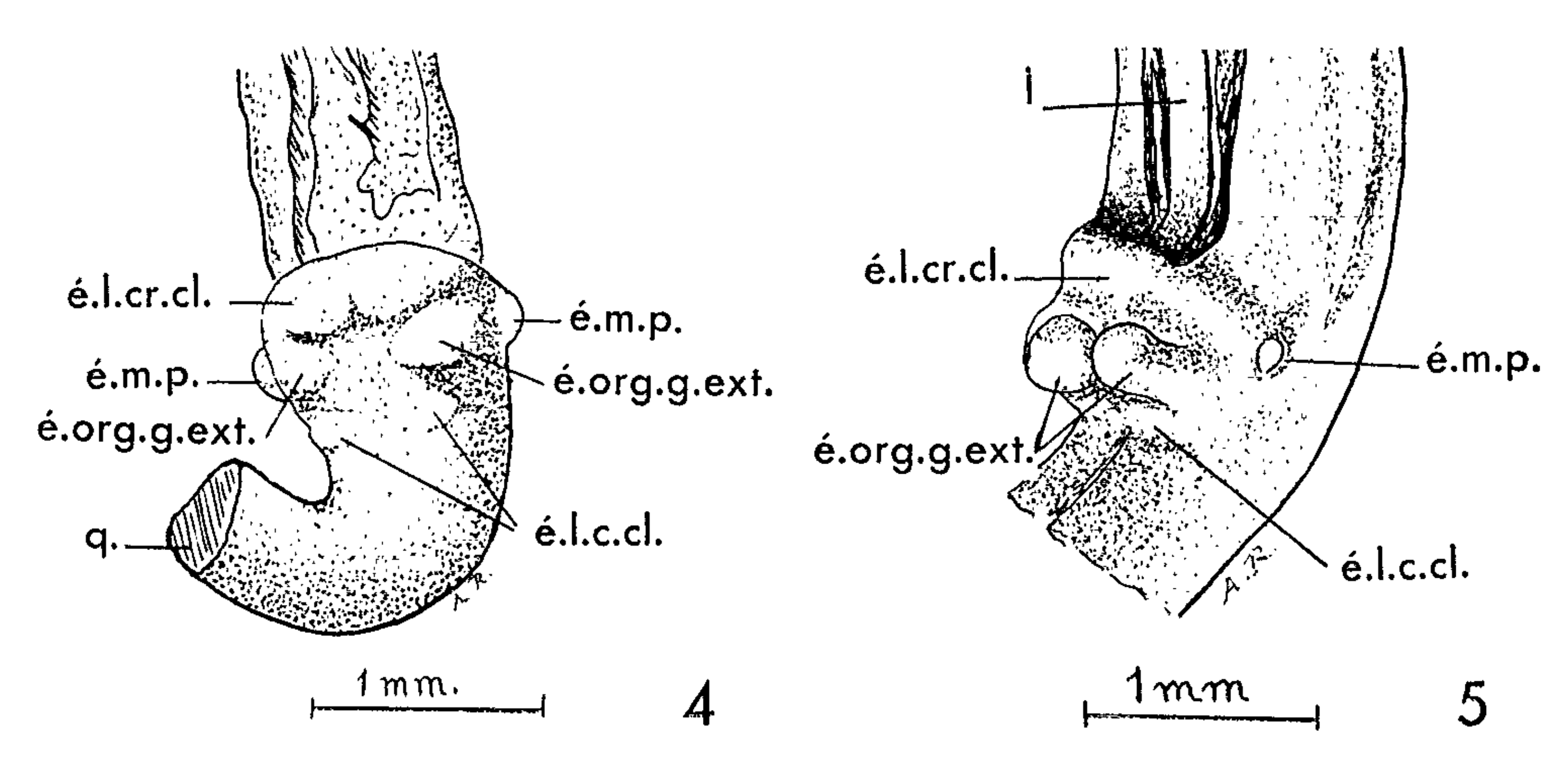


Fig. 4 et 5. — Région cloacale d'embryons d'Orvet pesant 51 mg (*fig.* 4) et 68 mg (*fig.* 5) (mêmes abréviations que pour la figure 1 et *I.*, intestin).

3. A un stade ultérieur (embryon de 68 mg, *fig.* 5), la lèvre craniale du cloaque (é. l. cr. cl.) forme un bourrelet saillant, transversal, impair; les ébauches phalliques se sont allongées en deux tiges à peu près cylindriques, renflées à leur extrémité (é. org. g. ext.); les ébauches paires de la lèvre caudale du cloaque se sont réunies en une formation transversale, au-dessous des ébauches phalliques; le proctodæum est maintenant constitué et délimité par les deux lèvres craniale et caudale et la partie du renflement latéral dans laquelle est insérée la base des phallus. Les ébauches des membres postérieurs (é. m. p.) ont déjà, en partie, régressé.

(1) P. UNTERHÖSSEL, *in* A. FLEISCHMANN, *Morph. Jahrb.*, 30, 1902, chap. I, p. 541-581.
(2) H. BEUCHELT, *Morph. Jahrb.*, 78, 1936, p. 445-516.
(3) A. RAYNAUD, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 87, 1962, p. 98-120.
(4) A. RAYNAUD, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 1963, séance du 11 juin.
(5) Chez ces embryons, qui mesurent environ 6,5 mm de longueur l'allantoïde recouvre la tête de l'embryon; le bourgeon maxillaire supérieur n'atteint pas tout à fait le bord antérieur de l'œil.
(6) Sur les dessins de la figure 3, la dépression qui sépare l'ébauche du membre postérieur gauche de l'ébauche phallique semble avoir été accusée par la pression exercée par une spire de la queue.
(7) L'examen microscopique suggère que la large chambre urodæale, très étendue latéralement, a pu constituer un obstacle s'opposant à la réunion, sur la ligne médio-ventrale, des deux amas latéraux de cellules mésodermiques somatopleurales; ainsi chez les embryons de Reptiles plagiotrèmes la formation de deux hémi-pénis au lieu d'un pénis impair pourrait résulter de la position et de l'extension latérale de la chambre urodæale; chez les cyclotrèmes et les Vertébrés supérieurs, les deux amas de cellules mésodermiques auraient pu se réunir sur la face ventrale antérieure du cloaque, en un amas impair médian donnant naissance au pénis unique.
(8) J'ai effectué des observations histologiques et histochimiques semblables sur de jeunes embryons de *Lacerta viridis*.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, Sannois, Seine-et-Oise.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Mise en évidence des cellules corticotropes de l'adénohypophyse chez le Chat impubère traité par des inhibiteurs de la stéroïdogenèse.* Note de M. **Jean Racadot** (1), présentée par M. Robert Courrier.

L'administration d'amphénone B ou de métopirone (SU 4885) à des chats impubères provoque une hypertrophie considérable des surrénales; dans l'adéno-hypophyse, une seule catégorie de cellules manifeste une forte activité. Ces cellules se distinguent à la fois de deux autres types non glycoprotéidiques (à grains « acidophiles »), et des types à grains glycoprotéidiques; elles apparaissent comme des éléments originaux responsables de l'élaboration de l'ACTH.

En 1960, nous avons étudié avec Herlant l'hypophyse du Chat impubère traité par l'amphénone B (2). Cette substance, connue pour inhiber plusieurs étapes de la biogenèse des corticoïdes, occasionne une hypertrophie du cortex surrénalien à point de départ hypophysaire; en effet, cette hypertrophie ne se produit plus après hypophysectomie [(3), (4)]. La baisse du niveau des corticoïdes circulants due à l'amphénone provoque donc une hypersécrétion d'ACTH [(3), (5) à (7)]. A partir de ces données, le but de notre étude antérieure avait été de localiser les cellules hypophysaires à fonction corticotrope.

Nous avions décrit chez les chats traités, d'une part, une hypertrophie surrénalienne exceptionnellement élevée, d'autre part, l'activation des cellules de l'hypophyse que nous avions dénommées ε : leur hyperplasie modifie profondément l'aspect du lobe antérieur. Cependant, il régnait à l'époque une incertitude relative à la signification de ces cellules, par suite d'une équivoque qui est aujourd'hui dissipée. Depuis lors, et toujours dans le même but, nous avons poursuivi l'étude de l'action de l'amphénone, mais surtout de la métopirone (SU 4885) (8) sur la surrénale et l'hypophyse de jeunes chats, et apportons une confirmation de nos premières données.

Matériel et techniques. — *a*. Quatre chats d'une même portée ont servi à compléter l'étude antérieure des effets de l'amphénone : deux d'entre eux ont subi un traitement de 8 et 11 jours (165 et 155 mg d'amphénone par jour et par kilogramme, respectivement), les deux autres servant de témoins.

b. Dix chats ont subi des injections de SU 4885 (9) à raison de 65 à 250 mg/kg/jour, durant des temps compris entre 2 et 21 jours. Ils ont été comparés à de nombreux témoins des mêmes portées ou de portées distinctes.

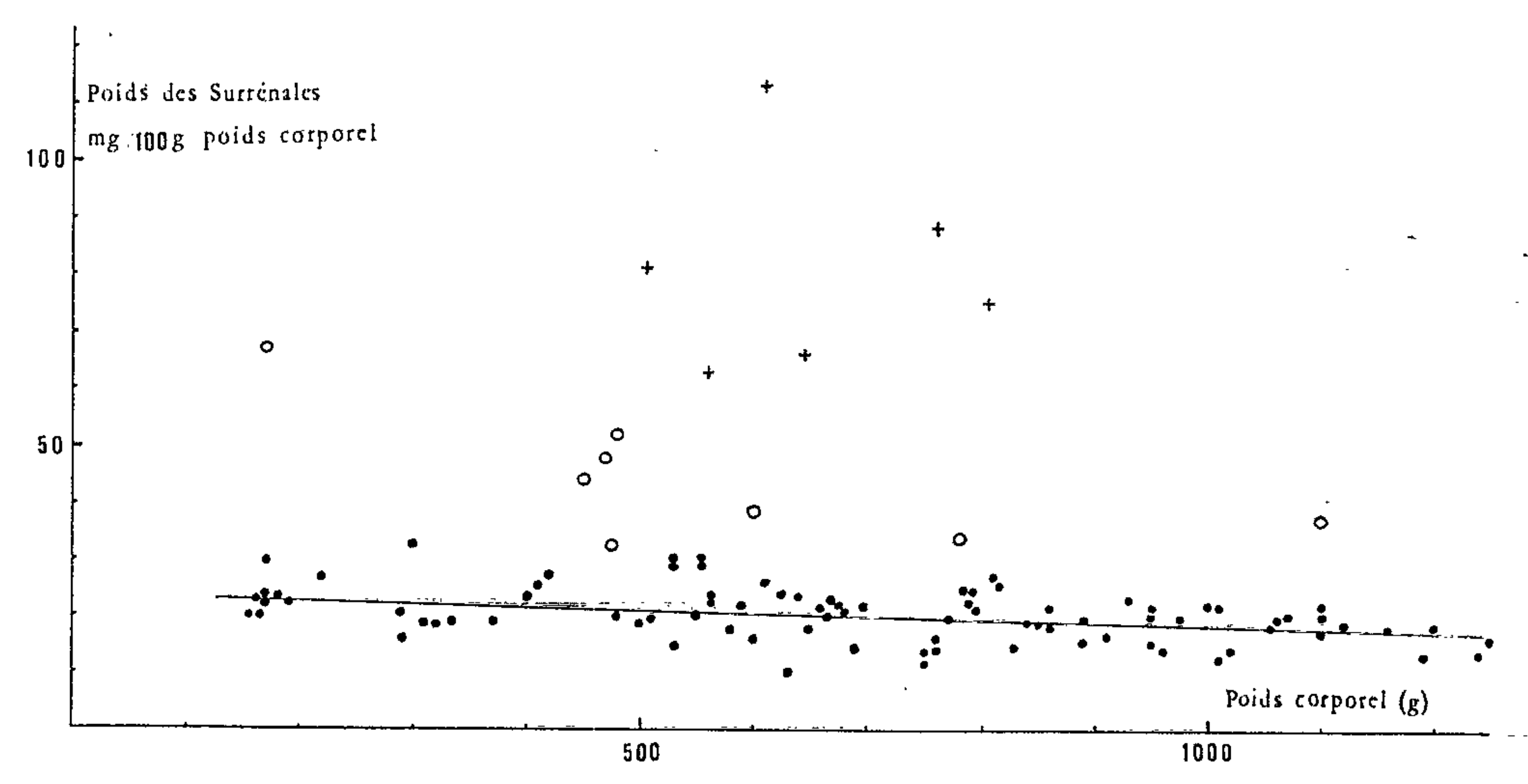
Outre les surrénales, les autres endocrines et divers récepteurs, les hypophyses ont été recueillies et fixées au liquide de Bouin-Hollande sublimé. Elles ont été colorées par les méthodes usuelles de l'histologie hypophysaire, en particulier celles de Herlant (10). La coloration tétrachrome de Herlant

a toutefois été effectuée dans les conditions que nous avons précisées ailleurs ([11]).

Résultats. — 1° *Surrénales.* — Nous avons de nouveau constaté que l'*amphénone* provoque une hypertrophie considérable des surrénales : dans le cas de la portée nouvellement étudiée, les poids respectifs (valeurs absolues) sont de 133 et 152 mg pour les deux témoins, de 415 et 425 mg pour les traités. La *métopirone* a provoqué une hypertrophie surrénalienne lorsque la dose administrée a dépassé 110 mg/kg/jour. Le tableau I indique, en milligrammes pour 100 g de poids corporel, le poids des surrénales des divers animaux traités, comparés à ceux d'une partie de notre collection de chats impubères. Les modifications histologiques feront l'objet d'un travail à part.

Tableau I.

Comparaison des poids surrénaliens chez des chats impubères.



Les points noirs correspondent à des animaux témoins,
les cercles blancs à des animaux traités à la métopirone,
les croix à des animaux traités à l'amphénone.

2° *Hypophyse.* — Le tétrachrome de Herlant a permis une bonne discrimination des formes cellulaires. Comme nous l'avions indiqué antérieurement, l'*amphénone* provoque une activation marquée d'une seule catégorie de cellules; les autres ne subissent pas de modifications ou régressent. Avec la *métopirone*, c'est à nouveau la même catégorie, et elle seule, qui manifeste une hyperactivité (turgescence nucléaire et cytoplasmique, excrétion des grains, développement de l'ergastoplasme). De nombreuses cellules semblables apparaissent, d'abord petites, puis turgescentes; beaucoup d'entre elles ne présentent des granulations que d'une manière transitoire. Leur localisation, comme dans le cas de l'amphénone, est surtout antérieure ou antérolatérale, parmi les cellules à grains glycoprotéidiques. Les grains spécifiques sont, en fait, une très fine pous-

sière colorée en rose par l'érythrosine du tétrachrome. Aussi avons-nous pu faire une distinction nette entre ces cellules, dont l'aire de répartition s'étend rarement en arrière, et les autres éléments dits « acidophiles ». Les cellules somatotropes (α), jaune paille, ne sont pas actives. Quant aux cellules à prolactine (η), colorées en rouge vif par le tétrachrome, elles n'existent pas, normalement, chez les impubères. Il est cependant facile de les faire apparaître chez de jeunes chats en traitant ceux-ci par les œstrogènes; leur répartition diffère alors de celle des cellules corticotropes. S'étendant beaucoup plus en arrière, parmi les cellules α, surtout à la périphérie, elles forment des cordons compacts, voire palissadiques; les cellules corticotropes sont plutôt disséminées. Les grains η sont très visibles à l'objectif à immersion et, de plus, réagissent légèrement à la méthode acide periodique-Schiff; l'addition d'orange G les rend alors plus ou moins rouge orangé ou vermillon ([12]). Enfin, l'ergastoplasme des cellules à prolactine hyperactives a un aspect très différent de celui des cellules corticotropes, comme nous l'avons déjà noté chez la Brebis ([8]).

DISCUSSION. — 1° *Réaction de l'axe hypophyso-surrénalien au* SU 4885. — La comparaison des résultats individuels en fonction des doses reçues semble indiquer que la métopirone est un libérateur d'ACTH légèrement moins actif que l'amphénone; la réaction histologique de l'hypophyse après métopirone est, elle aussi, un peu moins intense qu'après amphénone. Ceci est en accord avec les observations signalées récemment en clinique humaine, ou chez le Chien ([13]).

2° *Signification de la réaction histologique de l'hypophyse.* — Les faits observés antérieurement après action de l'amphénone nous avaient paru d'une interprétation difficile, en dépit de leur grande netteté. A cette époque, en effet, nous considérions les cellules activées comme représentant aussi la source de la prolactine, conformément à l'opinion alors répandue, qui ne distinguait que *deux* catégories cellulaires non glycoprotéidiques : la cellule somatotrope α et la cellule dite ε [([14]) à ([17])]. Nous avons déjà expliqué la raison de cette conception erronée ([18]) : ce n'est qu'en 1962 que Herlant a montré que la cellule qui sécrète la prolactine est en réalité celle que Romeis observa en 1940 chez la Femme enceinte, et qu'il baptisa η ([19]). Actuellement, les arguments se multiplient, qui permettent d'affirmer que cellules somatotropes, cellules à prolactine et cellules corticotropes sont *trois* catégories, distinctes par leur localisation et leur type de granulation [([18]) à ([22])]. La microscopie électronique a permis, en particulier, de discerner les très fines granulations des cellules corticotropes, non seulement chez les Rongeurs [([22]), ([23])], mais tout récemment, dans l'espèce humaine ([24]). Les constatations faites chez le Chat sont en plein accord avec cette thèse : comme nous l'avions suggéré en 1960 avec Herlant, ce sont les cellules dites ε qui apparaissent ici responsables de l'élaboration de l'hormone corticotrope.

(1) Avec la collaboration technique de Mlle Y. Barbarin.
(2) J. Racadot et M. Herlant, *Ann. Endocrinologie*, 21, 1960, p. 828.
(3) R. Hertz, W. W. Tullner, J. A. Schricker, F. G. Dhyse et L. F. Hallman, *Recent Progr. Horm. Res.*, 11, 1955, p. 119.
(4) W. W. Tullner, M. M. Graff et R. Hertz, *Endocrinology*, 58, 1956, p. 802.
(5) G. Rosenfeld et W. D. Bascom, *J. Biol. Chem.*, 222, 1956, p. 565.
(6) R. E. Peterson, R. Hertz et H. A. Lubs, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 94, 1957, p. 421.
(7) W. W. Tullner, *Proc. Soc. exp. Biol. Med.*, 98, 1958, p. 157.
(8) J. J. Chart, H. Sheppard, M. J. Allen, W. L. Bencze et R. Gaunt, *Experientia*, 14, 1958, p. 151.
(9) Mis à notre disposition par les Laboratoires Ciba.
(10) M. Herlant, *Bull. Micr. appl.*, 10, 1960, p. 37.
(11) J. Racadot, *Bull. Micr. appl.*, 12, 1962, p. 16.
(12) J. Racadot, in *Cytologie de l'adénohypophyse*, J. Benoit, Paris, édit. du C. N. R. S., 1964.
(13) J. E. Plager, G. A. Bray et J. E. Jackson, *Endocrinology*, 72, 1963, p. 876.
(14) F. Lacour, *C. R. Soc. Biol.*, 144, 1950, p. 248.
(15) M. Herlant, *Biol. Médicale*, 51, 1962, p. 205.
(16) J. L. Pasteels et M. Herlant, *Z. Zellforsch.*, 56, 1962, p. 20.
(17) J. Racadot, *Anat. Anz.*, Erg.-Heft, 109, 1960-1962, p. 604.
(18) J. Racadot, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 729.
(19) M. Herlant, *Actual. Endocr. (J. Endocr. Pitié)*, 3e série, 1962, p. 5.
(20) C. Girod, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1600.
(21) J. Racadot, *Gen. and Comp. Endocrinol.*, 2, 1962, p. 632.
(22) M. Herlant et J. Klastersky, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2415.
(23) M. Herlant et J. Klastersky, *C. R. Ass. Anat.*, Toulouse, 1962 (sous presse).
(24) J. F. Foncin et J. Le Beau, *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 249.

(Laboratoire d'Histologie de la Faculté de Médecine de Paris.)

BIOLOGIE. — *L'éclairement et la faune des troncs d'arbres.*
Note de M. **Jean Lepointe**, présentée par M. Robert Courrier.

Si, sur un poteau de 2 m environ, on dispose un plateau horizontal (de 2×2 m) opaque ou supportant des écrans transparents de diverses couleurs, on observe sur le poteau des variations de la faune des insectes qui imitent de près celles des troncs d'arbres. La faune a été prélevée à l'aide de compresses imbibées d'eau chloroformée [*voir* la technique dans Chauvin et Lepointe, 1954 (1)]. J'ai utilisé des écrans opaques, un écran transparent rouge et un vert, dont les caractères de transmission optique seront donnés ultérieurement. Un écran latéral a été utilisé également, pour étudier les effets de l'ombre sur un seul côté du tronc.

Ce qui frappe globalement, c'est la pauvreté faunique du poteau sans écran; le *peu d'effet de l'ombre latérale* avec cime éclairée (densité au mètre carré : 4,5 insectes, contre 4 sans aucun écran); l'*augmentation nette* de densité faunique avec les écrans horizontaux (de 8 à 15,7 au mètre carré, donc du double au quadruple).

Si nous considérons l'effet de l'écran opaque (noir) en alternance avec le poteau sans écran, nous obtenons les cinq couples ci-après :

				Moyenne des captures par mètre carré.
25	mai	1963	: Tronc seul	3
24	»	»	: Avec écran noir	8
24	juin	»	: Tronc seul	4,2
25	»	»	: Avec écran noir	6
2	juillet	»	: Tronc seul	6,3
1er	»	»	: Avec écran noir	27
4	»	»	: Tronc seul	7
3	»	»	: Avec écran noir	12,8
8	»	»	: Tronc seul	1
9	»	»	: Avec écran noir	6

Ainsi, il suffit de retirer l'écran pour obtenir une baisse faunique et *vice versa*.

Nous voyons donc nettement le rôle de l'ombre au sommet du tronc et de l'existence d'une zone opaque se découpant sur le ciel, dans l'afflux de faune sur le tronc.

Différences entre écran opaque et écrans translucides colorés. — L'écran vert entraîne une hausse faunique un peu plus faible que l'écran noir (8 contre 10,5). L'écran rouge donne des nombres moyens diurnes très voisins de ceux de l'écran vert.

L'*écran opaque* amène le maximum de faune lorsque l'ombre englobe tout le tronc (Soleil proche du zénith de 12 à 16 h). C'est l'inverse avec les écrans colorés et translucides. L'éclairement au-dessous d'eux est plus

intense aux heures chaudes de la journée alors que le Soleil est plus haut sur l'horizon, ce qui entraîne un fléchissement faunique (surtout marqué avec l'écran vert). Par contre, le matin et le soir, les rayons obliques du Soleil éclairant le sol font fuir une partie de la faune qui va chercher refuge sous les écrans colorés. L'*ombrage latéral* permet d'observer une élévation matinale de la faune.

Résultats qualitatifs. — Si nous examinons le détail des captures, nous obtenons les nombres suivants pour les différents groupes (nombre de captures journalières) :

I. — *Fourmis* (*Crematogaster scutellaris*).

	Nombre de captures.			
Écran opaque	100	pour 19,5 m²	= 5,1	au m²
Tronc seul (²)	24	» 20	» = 1,2	»
Ombre latérale	44	» 13.5	» = 3.4	»
Écran vert	84	» 20	» = 4.2	»
» *rouge*	33	» 15,2	» = 2,2	»

II. — *Diptères* (Scatopsides, Chironomides, Phorides).

Écran opaque	25	pour 19.5 m²	= 1,2	au m²
Tronc seul	15	» 20	» = 0,75	»
Ombre latérale	11	» 13,5	» = 0,8	»
Écran vert	38	» 20,5	» = 1,9	»
» *rouge*	42	» 15	» = 3	»

III. — *Collemboles* (surtout Anurides).

Écran opaque	21	pour 19,5 m²	= 1,05	au m²
Tronc seul	8	» 20	» = 0,4	»
Ombre latérale	0	» 13,5	» = 0	»
Écran vert	11	» 20	» = 0,55	»
» *rouge*	131	» 15	» = 8,7	»

Les autres groupes : Hyménoptères aculéates, sauf Fourmis, et Térébrants (17 individus), Aranéides (30 individus), Thysanoptères (18 individus), Coléoptères (10 individus) sont bien plus pauvrement représentés. Mais notons que *chez tous* les densités sont les plus élevées avec l'écran noir. Ainsi les Thrips : 15 avec l'écran opaque, 3 dans les autres cas. Les Aranéides (Salticides, Thomises) semblent affectionner l'écran vert.

Pour en revenir aux trois groupes importants, notons que les écrans colorés translucides ont des effets inégaux. Les *Crematogaster* manifestent une préférence pour l'écran vert; les Diptères et surtout les Collemboles sont bien plus nombreux sous l'écran rouge.

Conclusion. — Les observations relatées font ressortir :

1° Le rôle important de l'existence d'une zone d'ombre au sommet du tronc. *La faune double en densité quand une telle ombre existe.* Par contre, une ombre projetée sur le tronc par un écran placé latéralement n'a guère d'effet.

2° L'épaisseur de l'ombre joue un rôle favorable (écrans translucides, écrans opaques et hauteur du Soleil).

3° Les écrans translucides colorés (vert et rouge) posés horizontalement au sommet du tronc entraînent une hausse de densité faunique variable suivant les espèces d'Insectes : *Crematogaster scutellaris*, Myrmiciné volontiers arboricole semble attiré par le vert, de nombreux Diptères et Collemboles manifestent une préférence marquée pour le rouge.

Ces faits nous permettent d'expliquer au moins en partie le quasi-azoïsme des troncs des arbres à feuilles caduques après la chute des feuilles à l'automne, et la *remontée faunique marquée au maximum de la feuillaison*, cependant que les Conifères conservent même en hiver une faune des troncs assez substantielle.

La *densité* et la *couleur* des feuillages entraînant une ombre plus ou moins dense, plus ou moins chargée en radiations lumineuses de telle ou telle longueur d'onde, pourront, par l'intermédiaire du tronc, exercer une attraction sélective sur telles ou telles espèces d'Arthropodes; l'*ombre la plus opaque* provoquant l'attraction la plus importante : c'est le cas de l'ombre épaisse des Conifères à faune hygrophile (If, Cyprès), lesquels sont les arbres à maximum de densité faunique générale.

(1) R. Chauvin et J. Lepointe, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 79, 1954, p. 444-448.
(2) C'est-à-dire, sans écrans d'aucune sorte.

(*Laboratoire d'Éthologie expérimentale, E. P. H. E., Bures-sur-Yvette, Seine-et-Oise.*)

BIOLOGIE. — *La quantité d'acide désoxyribonucléique dans l'ovule vierge d'*Arbacia lixula (1). Note de M. **Victor Nigon**, Mme **Simone Poncet** et M. **Jacques Daillie**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

A partir de 1948, une pléiade d'auteurs (2) a cherché à estimer la quantité d'acide désoxyribonucléique (DNA) contenue dans un ovocyte d'Échinoderme et à la compaerr avec la quantité contenue dans le spermatozoïde de la même espèce. Les premiers travaux décelaient dans l'ovocyte 600 fois plus de DNA que dans le spermatozoïde; à mesure que les méthodes s'amélioraient, les quantités trouvées diminuaient jusqu'à ce que Marshak et Marshak (3) ne trouvent plus, par ovocyte, que 10 fois environ la quantité caractéristique des spermatozoïdes; sur cette quantité, le tiers seulement proviendrait de l'ovocyte lui-même et s'y trouverait, d'après ces derniers auteurs, dans le cytoplasme, à l'exclusion du noyau. Cependant, Hinegardner (4), analysant des noyaux d'ovocytes isolés, y trouve une quantité de DNA comparable à celle qui caractérise le spermatozoïde. Les contradictions entre les interprétations des derniers auteurs, les incertitudes attachées aux résultats précédemment apportés nous ont conduits à reprendre cette question par des méthodes plus précises. (5).

Techniques. — Après avoir été soigneusement dégangués puis broyés dans l'alcool, les œufs vierges sont délipidés à chaud. En employant un compteur Coulter, on a trouvé que $(204 \pm 1{,}5).10^{-5}$ œufs fournissent 1 g de poids sec après délipidation. En outre, la ponte contient de petites cellules, provenant sans doute de l'ovaire, qu'il a été impossible d'éliminer complètement; leur proportion moyenne a été estimée, après dénombrement sur des frottis colorés, à $0{,}7 \pm 0{,}2$ cellule étrangère par ovocyte.

A partir du broyat desséché, on extrait les acidosolubles à froid par l'acide trichloracétique à 10 %, puis les nucléoprotéines par NaCl 10 % au bain-màrie bouillant. La fraction précipitable par acidification est ensuite soumise à hydrolyse alcaline (17 h à 37° par KOH, 0,3 N) et précipitée à nouveau afin d'éliminer la majeure partie de l'acide ribonucléique (RNA).

Une déprotéinisation peut être réalisée en 8 fois, grâce au mélange alcool amylique-chloroforme; elle entraîne les dernières fractions ribonucléiques. Le dosage de l'adénine et de la thymine est effectué après hydrolyse formique, électrophorèse et deux chromatographies, les pertes étant corrigées grâce à la dilution isotopique. On vérifie ainsi la composition en bases du DNA obtenu.

La déprotéinisation entraîne des pertes importantes et se prête mal au dosage du DNA. Celui-ci a été réalisé en traitant, par la désoxyribonucléase, le culot obtenu après hydrolyse alcaline et précipitation. Le DNA passe en solution sous forme de nucléotides acidosolubles, les protéines étant ensuite éliminées par acidification. Le dosage du désoxyribose selon Burton permet de constater qu'on retrouve, dans le surnageant, 95 à 97 % du sucre initialement présent dans le culot. On peut également doser le DNA par la thymine (6).

Résultats et discussion. — Le DNA obtenu après purification poussée fournit un rapport $A/T = 0{,}97 \pm 0{,}02$. Il ne présente donc pas de différence significative par rapport au DNA extrait du sperme. Les quantités totales, dosées après action de la désoxyribonucléase, sont comprises

entre 4,6 et $6,1.10^{-6}$ μg de DNA par ovocyte extrait, le DNA fourni par les cellules étrangères mêlées aux ovocytes étant compris.

La présence de ces cellules introduit une indétermination considérable. Leur nombre ne peut être défini qu'à 25 % près; de plus, on doit faire des suppositions au sujet de leur teneur en DNA : celle-ci peut être estimée à deux fois la teneur du spermatozoïde. Dans cette hypothèse, on trouve que la quantité de DNA contenue dans un ovocyte doit être comprise entre 2,5 et $5,2.10^{-6}$ μg.

Après une purification moins poussée, Marshak et Marshak trouvaient chez *Arbacia punctulata* une quantité de l'ordre de 3.10^{-6} μg par ovocyte avec une précision qui paraît beaucoup moins bien définie que ne l'estiment ces auteurs. D'autre part, les arguments qu'ils apportent au sujet de la localisation cytoplasmique exclusive de ce DNA ne paraissent pas probants, surtout au regard des observations de Hinegardner : il est fort possible, en effet, que la faible quantité de DNA présente dans le noyau ovocytaire s'y trouve de façon relativement diffuse et, de ce fait, indécelable par les colorations histologiques.

Si l'on admet donc la présence, dans le noyau ovocytaire, d'une quantité de DNA de l'ordre de 10^{-6} μg équivalente à celle du spermatozoïde, il resterait un excès de DNA qui, compte tenu de la précision des mesures, doit être compris entre 1 et 4.10^{-6} μg. Soit, au maximum, la valeur de deux noyaux diploïdes. La faible valeur de cette éventuelle réserve de DNA cytoplasmique explique l'existence d'une synthèse de DNA nucléaire visible par autoradiographie dès la première division de l'œuf d'Oursin ([7]), de même que le blocage très rapide de la segmentation par l'action de 5-fluorodesoxyuridine qui inhibe la synthèse de thymidine ([8]), toutes observations incompatibles avec les conclusions de Hoff-Jorgensen ([2]) d'après qui aucune synthèse de DNA ne se produirait durant les premières heures de la segmentation.

([1]) Ce travail a bénéficié d'une subvention du Commissariat à l'Énergie atomique (Contrat 4965/r).

([2]) SCHMIDT et coll., *J. Gen. Physiol.*, 31, 1948, p. 203; C. VENDRELY et coll., *C. R. Soc. Biol.*, 143, 1949, p. 1386; D. ELSON et coll., *Experientia*, 8, 1952, p. 143; E. HOFF-JORGENSEN, 7th *Colston Symposium*, 1954, p. 79.

([3]) A. MARSHAK et C. MARSHAK, *Exp. Cell. Res.*, 5, 1953, p. 288 et 8, 1955, p. 126.

([4]) R. T. HINEGARDNER, *Exp. Cell. Res.*, 25, 1961, p. 341.

([5]) Une partie importante de ce travail a été effectuée dans les Stations de Villefranche-sur-Mer et de Tamaris-sur-Mer.

([6]) S. PONCET, *Thèse*, Lyon 1963 (sous presse).

([7]) W. BUCHER et D. MAZIA, *J. bioph. bioch. Cytol.*, 7, 1960, p. 651; V. NIGON et J. NONNENMACHER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1927; F. B. SIMMEL et D. A. KARNOFSKY, *J. bioph. bioch. Cytol.*, 10, 1961, p. 59; H. I. HIRSCHFIELD, S. B. ZIMMERMANN et A. M. ZIMMERMANN, *Biol. Bull.*, 121, 1961, p. 392.

([8]) M. NEMER, *J. Biol. Chem.*, 237, 1962, p. 143.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale, Faculté des Sciences de Lyon.*)

GÉNÉTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Modifications de fonctions indispensables chez des mutants thermosensibles d'*Escherichia coli. *Sur une mutation empêchant la réplication du chromosome bactérien* (1). Note de M. **Masamichi Kohiyama**, Mlle **Hildegarde Lanfrom**, MM. **Sydney Brenner** et **François Jacob**, transmise par M. Jacques Tréfouël.

Les mutations étudiées jusqu'ici chez les bactéries concernent des fonctions dont l'expression peut, dans certaines conditions, n'être pas nécessaire à la survie et à la croissance bactériennes. Il est alors facile de conserver les souches mutantes en utilisant des conditions de culture convenables où les effets de ces mutations ne se manifestent pas. Toutefois, il existe d'autres fonctions dont l'expression est, au contraire, indispensable à la survie et à la croissance cellulaires : celles, par exemple, qui sont impliquées dans les mécanismes généraux de la synthèse des macromolécules. Toute mutation empêchant l'expression normale de telles fonctions sera évidemment létale. L'étude génétique de ces fonctions « indispensables » exige donc l'isolement de mutants d'un type particulier, chez lesquels le phénotype est modifié seulement dans certaines conditions de culture, qu'on peut faire varier à volonté.

Nous avons cherché à isoler des mutants dont le phénotype est modifié à 40°, mais normal à 30°. Pour cela des bactéries (*E. coli* K 12, CR 34, F^-, $Thre^-$, Leu^-, B_1^-, Thy^-) cultivées en milieu complet ont été traitées par un agent mutagène (N-méthyl-N'-nitro-N-nitrosoguanidine, survie d'environ 10^{-3}), puis cultivées à 30° en milieu complet pendant la nuit. Des dilutions ont été étalées sur milieu complet gélosé et les boîtes placées à 30° pendant 20 h. Les colonies formées ont alors été « répliquées » sur deux boîtes de milieu complet gélosé, dont l'une a été placée à 30° et l'autre à 42°. Les clones formant des colonies à 30°, mais non à 42°, ont été réisolés plusieurs fois à 30° et leurs propriétés examinées.

De nombreux types de mutants ont été isolés, certains incapables de synthétiser des protéines à haute température, d'autres le DNA, etc. Nous ne décrirons ici que les propriétés de l'un de ces mutants, CR 34-T 83, chez lequel semble spécifiquement affectée la réplication du chromosome bactérien. Les bactéries CR 34-T 83 se multiplient normalement à 25°. Elles peuvent encore se multiplier entre 30 et 36°, mais le rapport « nombre de bactéries capables de former une colonie sur gélose à 25°/nombre de bactéries observées au microscope » diminue rapidement à mesure que la température augmente. A 40°, on n'obtient plus de cultures, sauf si l'inoculum est suffisamment important ($> 10^5$) pour contenir des mutants réverses, rapidement sélectionnés à haute température. Si des bactéries

mutantes, préalablement cultivées à 25 ou 30° sont portées à 40° (temps o), on observe les phénomènes suivants :

1. La densité optique de la culture continue à s'accroître pendant plus de 2 h. Toutefois, les bactéries ne semblent pas se diviser. Elles s'allongent et forment des filaments.

2. Le nombre des bactéries capables de former une colonie, par étalement sur milieu gélosé maintenu à 25°, reste à peu près constant pendant 30 à 60 mn, puis décroît exponentiellement en fonction du temps.

3. Les synthèses de RNA et de protéines mesurées par incorporation d'uracile-^{14}C ou d'acide aminé-^{14}C dans les fractions précipitables par l'acide trichloracétique (ATC) se poursuivent au moins pendant 2 h.

4. La synthèse de DNA, mesurée par incorporation de thymine-^{14}C (chez ce mutant exigeant en thymine) dans la fraction précipitable par l'ATC, se poursuit à taux décroissant pendant 30 à 40 mn, puis s'arrête. L'accroissement de DNA (environ 40 %) est analogue à celui observé si, à temps O, au lieu de porter les bactéries à 40°, on les maintient à 30° en présence de chloramphénicol (50 μg/ml).

5. Si les bactéries sont maintenues pendant 30 mn à 40°, puis transférées à 30°, la synthèse de DNA reprend rapidement. On n'observe toutefois pas de synthèse si l'on ajoute du chloramphénicol au moment du transfert à 30°.

Ces résultats indiquent que, à 40°, la lésion provoquée par la mutation permet seulement une synthèse limitée de DNA, comparable à celle observée en l'absence de synthèse de protéines. On sait que, dans ces dernières conditions, les bactéries semblent capables de terminer un cycle de réplication déjà amorcé, mais non d'en commencer un autre ([2]). En outre, la lésion provoquée par la mutation T 83 paraît n'affecter que le chromosome bactérien. En effet, une culture de ce mutant maintenue pendant 50 mn à 40°, puis infectée par du phage T 6 ou λ synthétise à nouveau du DNA à 40° aussi bien qu'à 30°. Aux deux températures, on observe une multiplication à peu près normale de chacun des deux phages.

Chez ce mutant ont été étudiées les propriétés des enzymes qui transforment les déoxyribonucléotides en triphosphates ainsi que celles de la DNA polymérase. Pour cela, un extrait de bactéries cultivées à 30° a été préparé et distribué dans quatre tubes. A chaque tube a été ajouté un déoxyribonucléotide-^{14}C (respectivement A, G, C ou T, préparés par digestion enzymatique de DNA de phage T 5 produit par des bactéries cultivées en présence d'adénine-^{14}C ou d'uracile-^{14}C) et les trois autres déoxyribonucléotides-^{12}C-triphosphates. Chaque tube contenait en outre du tampon glycine, $MgCl_2$, du mercaptoéthanol, du phosphoénolpyruvate et du DNA de phage T 5 dénaturé par la chaleur. L'un de ces tubes permet ainsi de déterminer l'activité de l'une des kinases et de la DNA-polymérase. Une partie aliquote de chacun des tubes a été placée à 30°, une

autre à 40°, une troisième servant de témoin après addition de DNase. Dans chaque cas, on a mesuré, sur des échantillons prélevés à des temps variables, la radioactivité incorporée dans la fraction précipitable par l'ATC et retenue sur filtre. Dans ces conditions, l'incorporation reste linéaire aux deux températures pendant plus de 40 mn, mais est complètement abolie par addition préalable de DNase. Il n'y a pas de différences notables entre les extraits du mutant T 83 et ceux de la souche CR 34 dont dérive le mutant. Il ne semble donc pas que la mutation étudiée concerne l'une des kinases ou la DNA-polymérase.

Selon toute vraisemblance, la mutation T 83 qui n'empêche pas la terminaison d'un cycle de synthèse de DNA déjà commencé modifie une protéine nécessaire pour amorcer la synthèse d'un cycle nouveau. Tout se passe comme si cette protéine devait être synthétisée juste avant chaque cycle de réplication du DNA. Le fait que les phages λ et T 6 peuvent se reproduire normalement à haute température dans des conditions où la synthèse de DNA bactérien est complètement bloquée suggère que cette protéine est spécifiquement nécessaire pour amorcer un cycle de réplication du DNA du chromosome bactérien. Les propriétés du mutant T 83 semblent bien être conformes aux prédictions tirées de l'hypothèse du *réplicon* ([3]) selon laquelle toute unité de réplication, chromosome de bactérie ou de phage ou encore épisome, posséderait certains déterminants génétiques dont l'expression serait spécifiquement nécessaire à la réplication de cette unité.

([1]) Ce travail a bénéficié de l'aide de la « National Science Foundation », du Commissariat à l'Énergie atomique et de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

([2]) O. MAALØE, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 26, 1961, p. 45-52.

([3]) F. JACOB et S. BRENNER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 298; F. JACOB, S. BRENNER et F. CUZIN, *Cold Spring Harbor Symp. Quant. Biol.*, 28, 1963 (sous presse).

(*Service de Génétique microbienne, Institut Pasteur, Paris* et *Laboratory of molecular Biology, Cambridge.*)

RADIOBIOLOGIE. — *Action des rayons X sur la membrane nucléaire des spermatocytes de* Lebistes reticulatus *R. Étude au microscope électronique.* Note de M. **Ernest Follenius**, présentée par M. Robert Courrier.

L'irradiation du testicule de *Lebistes reticulatus* permet de mettre en évidence l'action des rayons X sur la membrane nucléaire qui se traduit par une altération du processus de reconstitution de celle-ci après les divisions méiotiques.

L'analyse au microscope électronique des altérations des structures nucléaires induites par l'action des rayons X a jusqu'ici surtout porté sur la matière nucléaire elle-même (Lacy et Rotblat) [1], sur les chromosomes [Nebel [2], Davis [3]] et sur le nucléole (Davis) [3]. L'altération de la membrane nucléaire, c'est-à-dire d'une partie du réticulum endoplasmique, a été admise à titre d'hypothèse par Passynsky [4] et les résultats apportés par Creasy [5] sur la modification de l'échange des ions K et Na semblent indiquer un changement de ses caractéristiques après l'irradiation.

Nos observations montrent cependant que les radiolésions produites à ce niveau ne sont apparentes au microscope électronique que dans des conditions spéciales.

Nous avons irradié aux rayons X des testicules de *Lebistes reticulatus* selon une technique déjà décrite (Follenius) [6]. La dose de 7 500 r de rayons X mous (anticathode Cu 50 kV) provoque d'importantes modifications dans la spermatogenèse et aboutit en général à la stérilisation des mâles. L'organisation du testicule en pseudocystes formés de cellules qui se trouvent au même stade facilite l'étude. Des prélèvements faits après 3 jours, 6 jours, 15 jours et 1 mois nous ont permis de préciser la chronologie de l'apparition de l'altération décrite.

Dans les prélèvements testiculaires pratiqués 6 jours après l'irradiation les cystes à spermatides contiennent un certain nombre de cellules présentant une morphologie nucléaire particulière. Ces éléments situés au centre des cystes sont en retard dans leur évolution spermiogénétique. L'irradiation produit en effet une légère perturbation du synchronisme de leur évolution. La plus grande partie des cellules se trouve au stade de la condensation de la chromatine (*voir* Porte et Follenius) [7] alors que

Explication des figures.

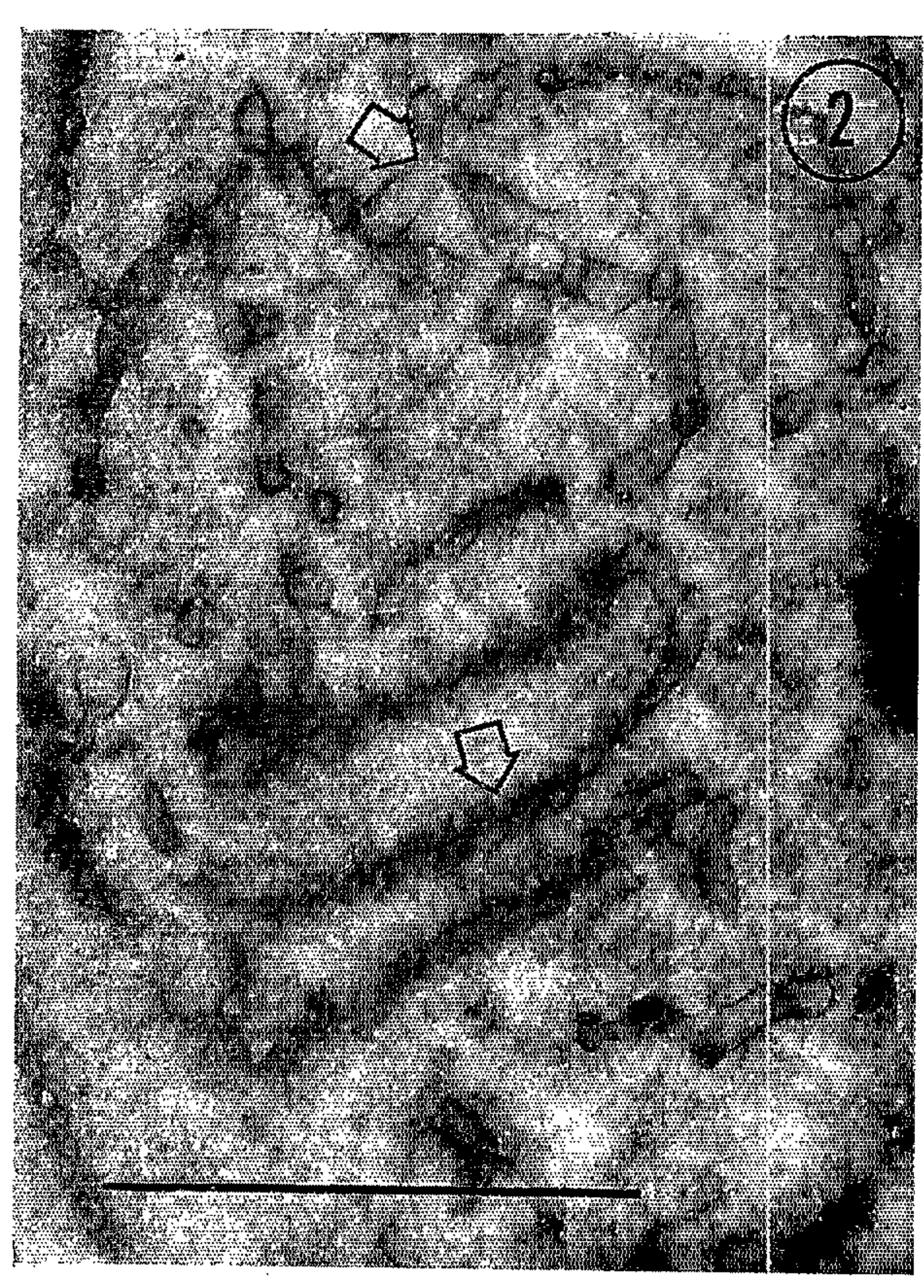
Fig. 1. — Groupe de spermatides de *Lebistes reticulatus* présentant des membranes intranucléaires.

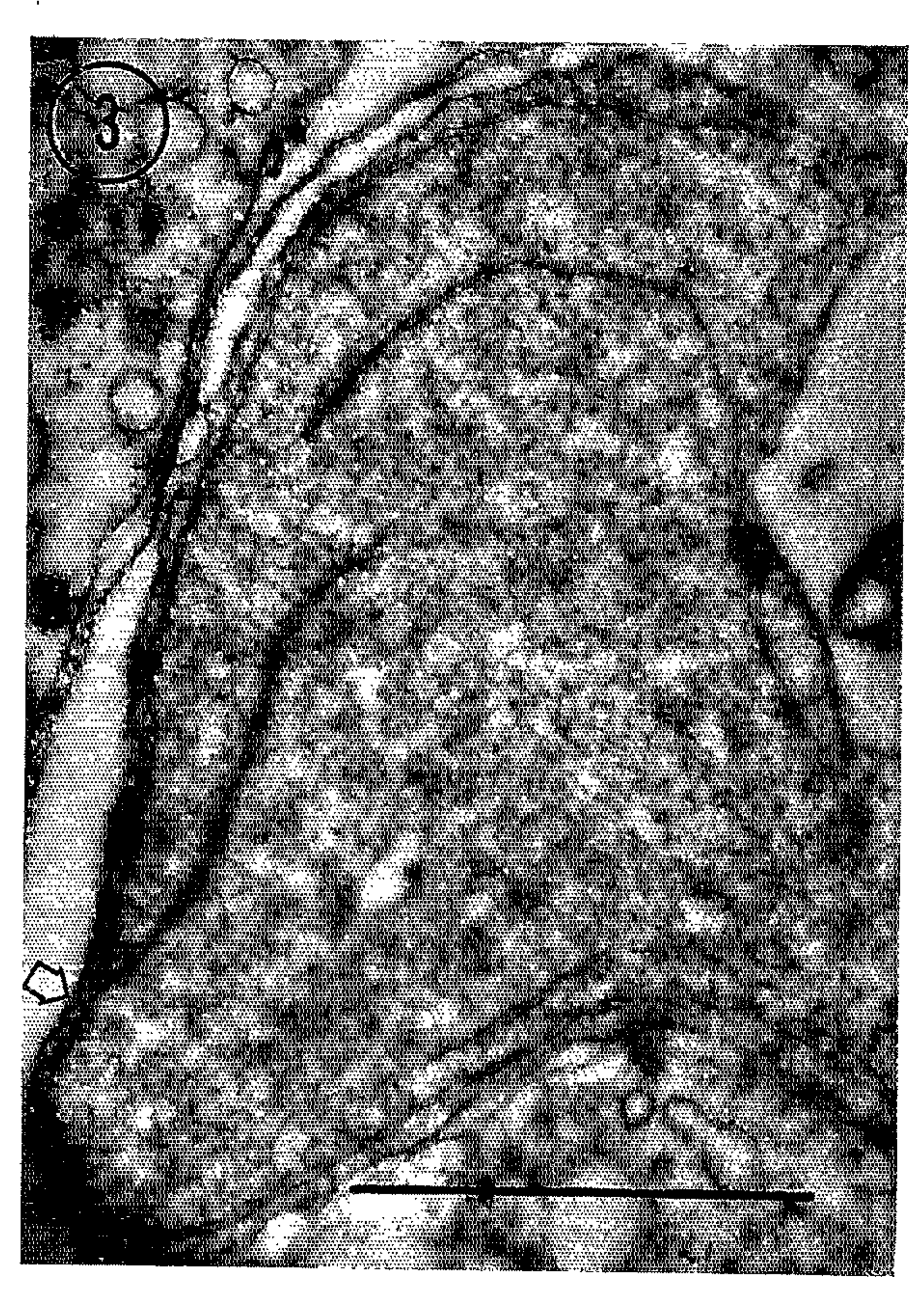
Fig. 2. — Détail d'un noyau de spermatide avec une série d'ébauches de membranes.

Fig. 3. — Coupe tangentielle dans une série d'ébauches de membranes. La flèche indique une bifurcation des éléments vésiculaires. Présence de pores nucléaires.

Fig. 4. — Noyau de spermatide avec plusieurs membranes parallèles.


1


2


3



4

pour 10 à 15 % d'entre elles le noyau ne présente encore aucun signe de condensation.

Il est intéressant de souligner que les altérations de la morphologie nucléaire que nous allons décrire peuvent précisément s'observer dans les cellules qui présentent un certain retard dans leur spermiogenèse.

Leur noyau (*fig.* 1 et 4) présente encore une forme pratiquement sphérique mais l'encoche nucléaire est déjà formée. Le nucléoplasme, assez dense, contient une série de profils alignés en files plus ou moins contournées, mais souvent parallèles à la membrane nucléaire externe. Cette dernière est presque complète mais dans quelques cas elle n'est pas entièrement fermée autour du contenu nucléaire. La structure de ces formations membranaires apparaît plus nettement sur des coupes tangentielles (*fig.* 2). Elles sont fenestrées; l'aspect et la répartition des pores nucléaires sont tout à fait caractéristiques. Il ne s'agit cependant pas de membranes complètes mais d'ébauches de membranes présentant encore un caractère vésiculaire à certains endroits. Ces vésicules, plus ou moins aplaties forment un réticulum dont la disposition est très variable. Sur des coupes favorables les relations entre ce système membranaire et vésiculaire et la membrane nucléaire périphérique apparaissent clairement. De place en place la membrane nucléaire interne s'infléchit vers l'intérieur et se trouve ainsi en relation directe avec le réseau intranucléaire. L'origine et la signification de ces formations peuvent être déduites de ces deux observations.

L'interprétation du mécanisme de formation de ces images particulières reste cependant délicate. S'agit-il du blocage d'un stade extrêmement fugace du processus de la reconstitution de la membrane nucléaire après la deuxième cinèse méiotique ? Une telle interprétation nous permettrait de rapprocher ces images de celles observées par Harris [8] lors de la reconstitution de la membrane nucléaire dans les blastomères de l'œuf d'oursin, bien que, sur nos images, les relations entre les ébauches de membranes et les chromosomes ne soient pas évidentes. Nous pouvons apporter un premier argument en faveur de cette hypothèse. Nous avons en effet constaté que les spermatides présentes au moment de l'irradiation et observées trois jours après ne montrent pas de formations membranaires dans le noyau. Seules les cellules qui arrivent au stade spermatide 6 jours après l'irradiation sont susceptibles de présenter les images décrites. On peut donc considérer que la lésion initiale a été produite au cours de l'une des divisions méiotiques et que le défaut de la reconstitution de la membrane nucléaire visualise une atteinte peut-être plus générale de l'ensemble du réticulum endoplasmique auquel appartiennent les vésicules constitutives de la membrane nucléaire.

L'évolution ultérieure des cellules atteintes ne peut encore être précisée; un certain nombre de lyses nucléaires ont cependant été observées. Dans d'autres cas, il semble que leur évolution ultérieure ne soit pas compromise et que la présence de ces membranes n'entrave pas la matura-

tion des spermatides (*fig.* 3). Dans tous les cas nous avons pu observer que les cellules atteintes avaient pu parcourir les premières étapes de la spermiogenèse : élaboration du flagelle; et regroupement des mitochondries autour de la gaine du flagelle.

(1) D. LACY et ROTBLAT, *J. Internat. J. Rad. Biol.*, 2, 1960, p. 218-226.
(2) B. R. NEBEL, 4e *Congrès internat. Micr. Electr.*, Berlin, 2, 1960, p. 227-230.
(3) J. M. G. DAVIS, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, série B, 246, 1963, p. 291-303.
(4) A. G. PASSYNSKY, in *The initial effects of ionizing radiations on Cells*, Harris R. J. C. Ed. Acad. Press, 1961, p. 45-57.
(5) W. A. CREASY, *Biochem. biophys. Acta*, 38, 1960, p. 181.
(6) E. FOLLENIUS, *Bull. Biol. Fr.*, 87, 1953, p. 68-91.
(7) A. PORTE et E. FOLLENIUS, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 85, p. 82-88.
(8) P. HARRIS, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 11, 1961, p. 419-431.

(*Laboratoire de Zoologie et Embryologie expérimentale*
et *Département des Applications biologiques*
du Centre de Recherches nucléaires, Université de Strasbourg.)

RADIOBIOLOGIE. — *Effet comparé des rayons X de moyenne énergie et de rayons X mous sur le taux de survie de la Chlorophycée* Chlorella pyrenoidosa Chick. (1). Note (*) de M. **Roland Gilet**, Mme **Simone Santier** et Mlle **Aline Villeroux**, transmise par M. Louis Néel.

Pour une même énergie absorbée par cellule, les rayons X mous (maximum du spectre à 8 keV; énergie maximale, 30 keV) apparaissent deux fois plus efficaces que des rayons X de moyenne énergie (maximum du spectre à 58 keV; énergie maximale, 220 keV) sur le taux de survie de *Chlorella pyrenoidosa* après une irradiation aiguë. Les hypothèses et les approximations sont discutées.

On compare les faisceaux de courbe de survie obtenus d'une part avec des X de moyenne énergie, d'autre part avec des X mous, en estimant l'énergie absorbée par une cellule; cette Note met l'accent sur les difficultés de ce calcul d'énergie (2). Chaque courbe est tracée en calculant le pourcentage de survie pour six doses de rayonnements; un individu est dit survivant s'il est à l'origine d'un clone visible à l'œil nu en 15 jours dans nos conditions de culture (3).

X de moyenne énergie. — 5 ml d'une suspension liquide d'algues contenant 800 à 8 000 cellules/ml, normalement aérée (4), agitée par voie électromagnétique, sont irradiées (spectre, *fig.* 1) dans un tube de 20 mm de diamètre à raison de 500 rad/mn à 25°C et à l'obscurité. Les doses sont données en des temps de 12, 24, 36, 48 et 60 mn (temps courts par rapport au cycle des cellules : 48 h environ). Une dosimétrie chimique de Fricke (5) est effectuée simultanément dans un espace annulaire entourant la suspension d'algues et dans des conditions telles que la dose

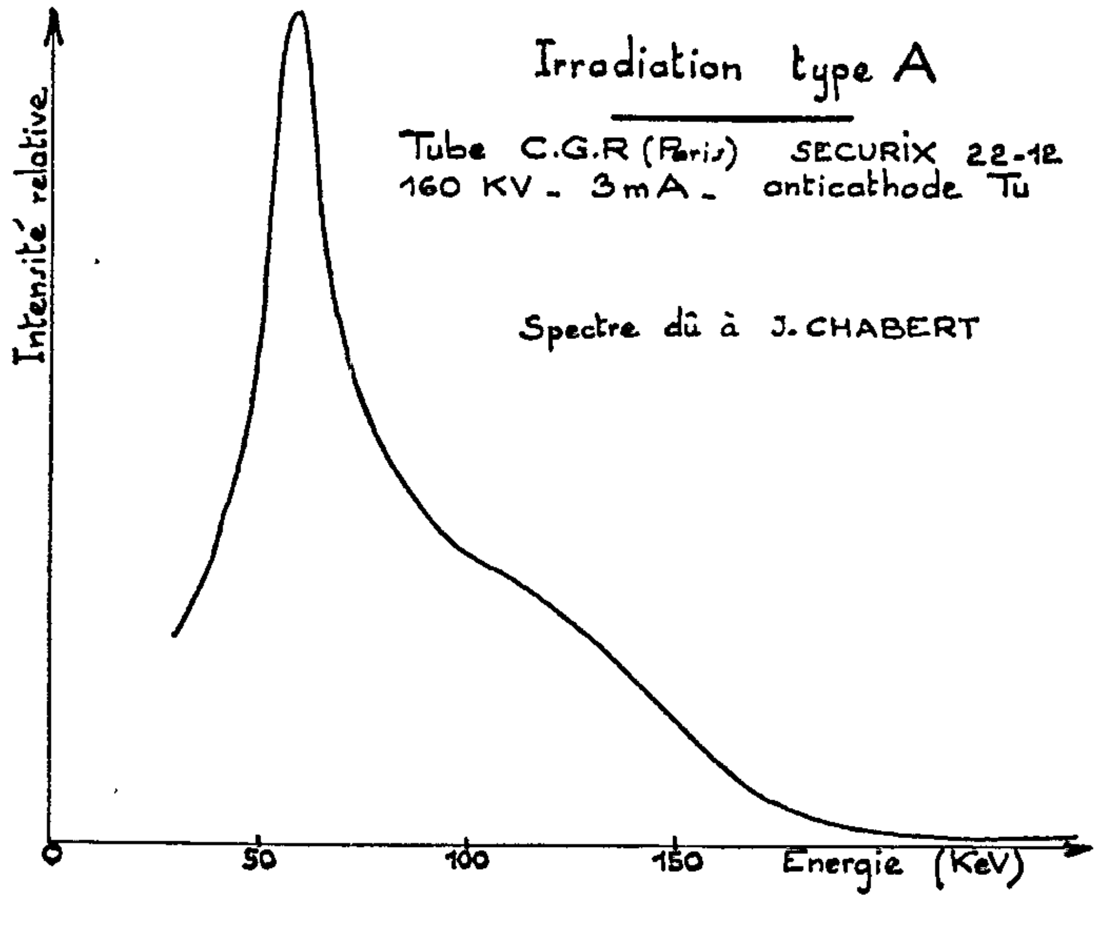


Fig. 1.

intégrée soit la même que celle qui serait intégrée par 5 ml de solution dosimétrique située à la place des algues. Avec G = 15,5, on calcule l'énergie absorbée par 60 μ^3 de solution dosimétrique, volume moyen d'une chlorelle. On assimile l'absorption d'énergie X d'une algue et celle d'une solution dosimétrique à celle de l'eau, avec une correction de — 3% en raison de la densité de la solution dosimétrique (1,02) et de la présence de l'élément soufre (12 g/l) [calculs effectués selon Evans (6), p. 713, avec les coefficients d'absorption de Berger (7)]. Les approximations sont justifiées par le fait que les irradiations d'une part en tube et d'autre part en couche très mince (les algues déposées sur « membranenfilter »), donnent des pourcentages de survie très voisins pour une même dose émise par le générateur X.

X mous. — Les algues ensemencées sur « membranenfilter » déposé sur milieu gélosé en boîtes de Pétri sont soumises au spectre, *fig.* 2, durant 15, 30, 60, 90, 120 et 150 s. On mesure l'énergie totale du faisceau homogène d'X, de contour défini sur film photographique, grâce à la

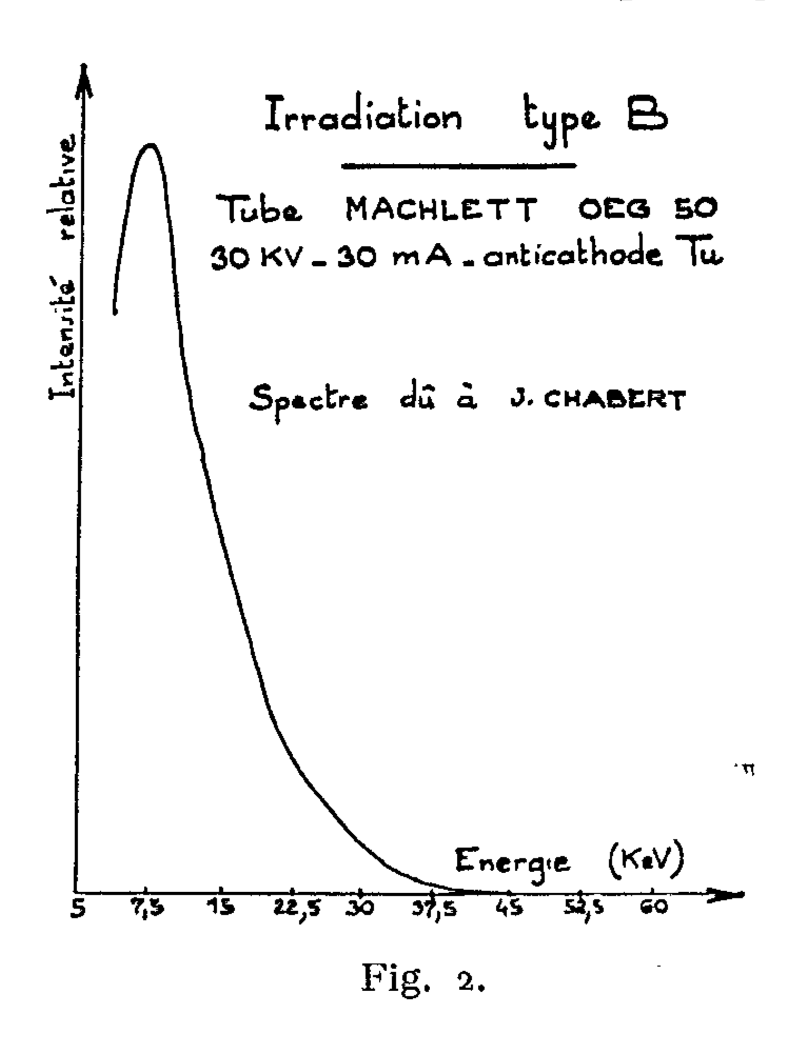


Fig. 2.

dosimétrie de Fricke ($G_{10\,keV}$ = 14,2 [Lefort (8)]. La solution dosimétrique est sous une épaisseur de 15 mm qui arrête la presque totalité du faisceau (9); l'épaisseur nécessaire calculée à partir du coefficient d'absorption de l'eau pour des γ de 10 keV est du même ordre que celle déterminée expérimentalement en irradiant des épaisseurs croissantes de solution dosimétrique. On peut donc assimiler notre rayonnement à un rayonnement monoénergétique de 10 keV (si on l'assimilait à un rayonnement monoénergétique de 8 keV, les doses seraient seulement de 5 % inférieures) et l'on calcule l'énergie absorbée par une sphère de 60 μ^3 située dans la couche des cinq premiers microns irradiés, où l'atténuation du faisceau est négli-

geable. On assimile ainsi une algue à de l'eau pour l'absorption de ces rayons mous. Si l'on irradie par contre en milieu liquide épais, les algues, entraînées par l'agitation, sont soumises à une irradiation intermittente à travers diverses couches isodoses et les résultats obtenus, pour une même énergie moyenne absorbée par cellule, ne sont pas en accord avec ceux obtenus sur membranenfilter.

Résultats. — La figure 3 montre que : *a.* avec les X mous, les résultats sont moins dispersés qu'avec les X de moyenne énergie; *b.* l'efficacité des X mous apparaît deux fois plus grande que celle des X de moyenne

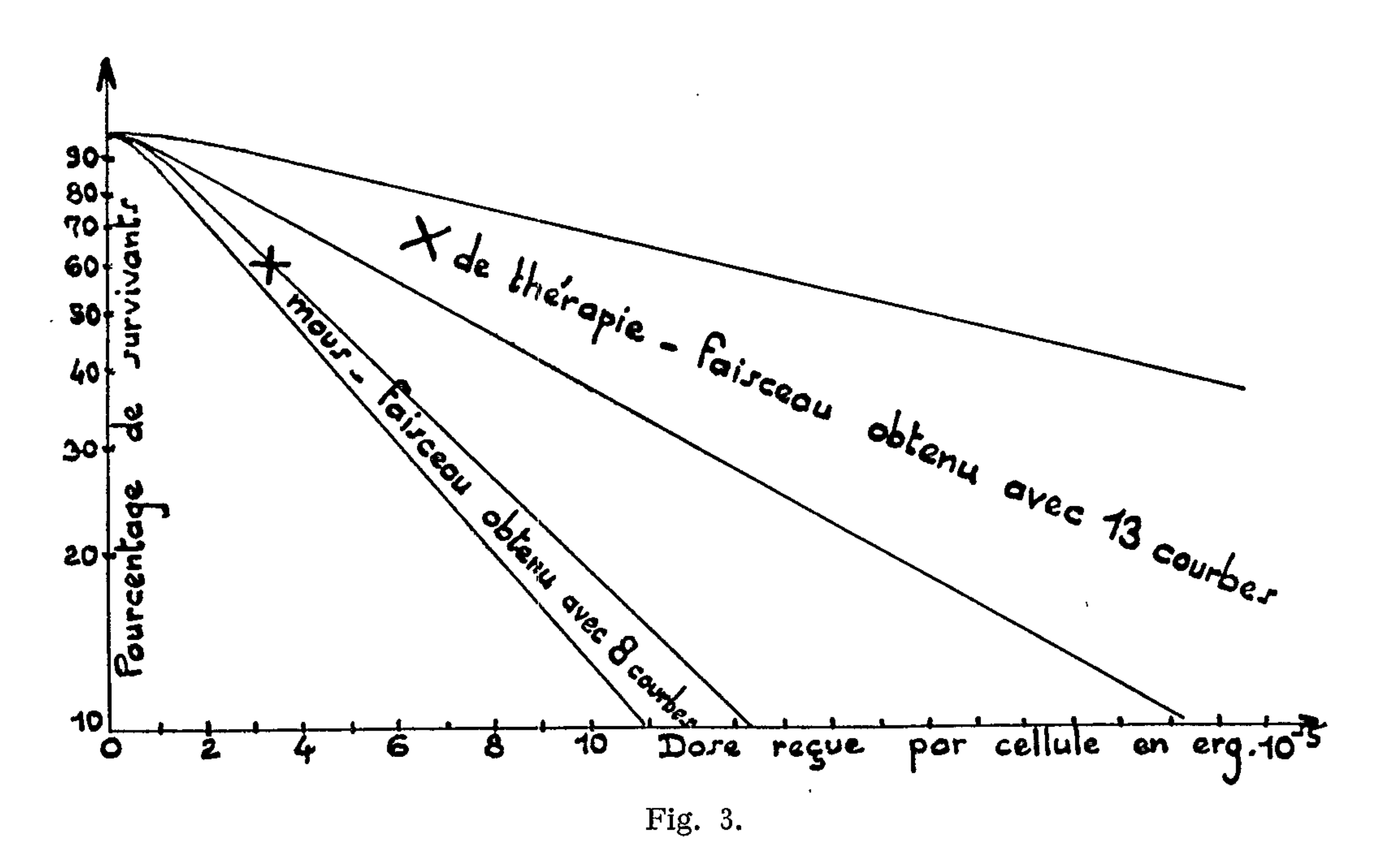


Fig. 3.

énergie si l'on admet l'hypothèse suivante : les chlorelles absorbent l'énergie des X avec un facteur de proportionnalité par rapport à l'eau ayant la même valeur dans le cas des X de moyenne énergie et des X mous. Avant d'interpréter nos résultats comme dus soit à l'effet photo-électrique plus important des X mous, soit à une absorption plus sélective des X mous par certains constituants de la cellule, il conviendrait d'étudier : *a.* l'effet d'une variation de débit de dose dans un rapport 25 dans le cas des deux rayonnements; *b.* l'effet d'une irradiation intermittente dans le cas des X de moyenne énergie; *c.* la formation des clones sur gélose dans le cas d'irradiation en X mous pour savoir si elle se rapproche du « type X de moyenne énergie » ou du « type ultraviolet » qui sont différents.

(*) Séance du 9 septembre 1963.

(¹) Souche fournie par le Laboratoire de Photosynthèse de Gif-sur-Yvette.

(²) M. L. Gilly a bien voulu examiner avec nous les problèmes causés dans l'estimation de l'énergie absorbée par les algues.

(3) Milieu d'après Moyse (1956) enrichi de 0,03 g/l de Ca $(NO_3)_2$, 4 H_2O, gélosé à 12 g/l de « Bacto-Agar Difco »; *t* : 22°C; éclairage tube Philips LL 65 34/ blanc brillant luxe donnant, au niveau des cultures, un éclairage de 1 500 à 1 800 lx mesuré au luxmètre « Sefli ».

(4) Teneur en oxygène dissous contrôlée par ampérométrie.

(5) Selon les normes de l'A. S. T. M. (1959), D 1 671-59 T.

(6) D. Evans, *The Atomic Nucleus*, 1955.

(7) T. R. Berger, *Radiation Research*, 15, 1961, p. 1.

(8) M. Lefort, *Annual Review of physical Chemistry*, 9, 1958, p. 123.

(9) Travail effectué par Mme Lantelme.

(*Laboratoire de Biologie végétale du Centre d'Études nucléaires de Grenoble.*)

HISTOCHIMIE. — *Contribution à l'étude histoenzymologique de l'oviducte de* Gallus gallus *L.* Note de Mlle **Lucie Arvy**, présentée par M. Robert Courrier.

Le segment albuminogène de l'oviducte est riche en acétylnaphtolestérase, en β-glucuronidase et en leucyl-β-naphtylamidase; les muscles lisses hydrolysent fortement l'acétyl et la butyrylcholine. La sécrétion métachromatique de l'épithélium oviductal est lysable par la neuraminidase.

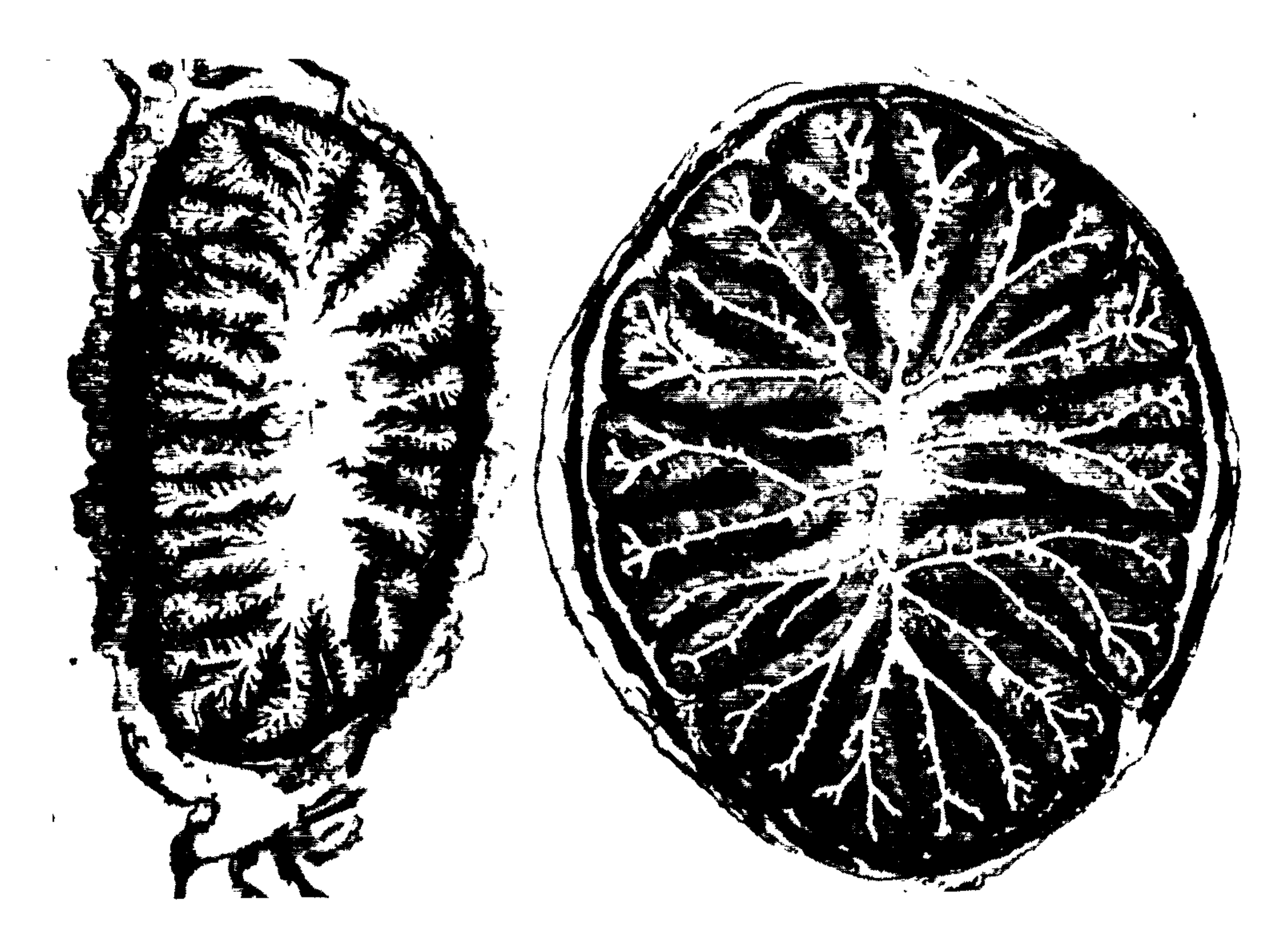
Il est classique de distinguer dans l'oviducte cinq segments : un pavillon ou infundibulum, un segment albuminogène (ou magnum), un isthme, élaborateur des membranes fibreuses de la coquille, une glande coquillière (ou utérus), dans laquelle les membranes fibreuses se calcifient et un vagin. La morphologie de ces segments est bien connue, elle a été complétée récemment [(1), (2)] par des recherches au microscope électronique. Apparemment, chacun de ces segments a une fonction différente et complémentaire de celle du segment qui le précède; cependant nous ne disposons que de quelques indications sur les différences de métabolisme qui pourraient permettre de la caractériser. Nous savons que l'isthme est plus riche en calcium et en acide citrique que l'utérus (3) et que l'utérus (4) a une plus forte activité phosphatasique [4,52 (5)] que le reste de l'oviducte (2,52, en moyenne). Le magnum étant essentiellement albuminogène et l'utérus étant essentiellement calcifiant, la possibilité d'une différence entre les activités carbo-anhydrasique de ces deux segments a été envisagée; en réalité, toutes choses étant égales, quand l'activité carbo-anhydrasique utérine varie entre 0,029 et 0,057 (6), celle du magnum varie entre 0,020 et 0,066, c'est dire que les différences entre ces activités ne sont pas significatives (7). La recherche des enzymes catalyseurs d'oxydation n'a pas davantage révélé de localisation préférentielle au niveau de l'oviducte (8).

Recherches personnelles. — L'oviducte de la poule domestique est d'une plasticité extrême, puisque sa taille peut varier de 10 cm, chez une poule en dehors de la phase de ponte, à 86 cm, chez une poule en phase de ponte, la différence n'étant pas seulement due à un étirement du viscère mais à un accroissement général, puisque le poids de deux oviductes types-extrêmes peut varier chez une poulette Leghorn blanche de 0,18 g à l'âge de trois mois, à 74 g au moment de la ponte du premier œuf (9); il est rationnel d'admettre que les équipements enzymatiques des deux types d'oviductes sont différents et la confrontation des deux types serait sans doute très instructive; cependant j'ai dû me limiter à l'examen de quelques oviductes de poules en période de ponte.

J'ai recherché des activités peptidasique, β-glucuronidasique et estérasiques carboxyliques, en mettant en œuvre les techniques classiques (10).

Les oviductes ont été fixés par le formol à 10 % neutre et froid, pendant moins de 24 h; des coupes de 20 μ d'épaisseur ont été faites au microtome à congélation, lavées et soumises aux divers bains d'incubation. Pour chaque segment quelques coupes ont été prélevées et colorées pour la recherche de l'alcianophilie et de la métachromasie (au bleu de toluidine et à l'azur), avec ou sans traitement préalable par diverses dépolymérases, dont la neuraminidase ([11]).

Résultats. — 1° La métachromasie. — L'épithélium oviductal élabore, sur la plus grande partie de son étendue, une sécrétion alcia-



En noir, activité acétylcholinestérasique dans l'oviducte de *Gallus gallus* L.; *à gauche* : pavillon; *à droite* : isthme; l'activité enzymatique est électivement localisée dans l'axe des plis de la muqueuse et dans les tuniques musculaires lisses; les glandes du chorion ont une activité enzymatique plus faible (G × 10).

nophile, fortement métachromatique au bleu de toluidine et à l'azur; au niveau du pavillon, cette sécrétion relativement rare n'existe que dans les cellules épithéliales muqueuses situées au fond des plis (*fig.*); tout l'épithélium du segment albuminogène est fortement métachromatique; la métachromasie prédomine dans la zone pré-isthmique du segment albuminogène. L'isthme, la glande coquillière et le vagin ne sont pas métachromatiques. Les coupes de segment albuminogène soumises à la neuraminidase perdent rapidement leur métachromasie; cependant les coupes témoins, soumises à un tampon acétate de même pH, conservent

leur métachromasie; cette dernière semble donc liée à la présence d'acides sialiques; la spécificité de la neuraminidase étant extrêmement étroite, la perte de la métachromasie pourrait témoigner de la perte d'acide N-acétyl et N-glycolylneuraminiques; de tels acides ont été identifiés dans diverses sécrétions mucoïdes chez des Mammifères [([12]), ([13])].

2° ACTIVITÉS ENZYMATIQUES. — A. *Estérases carboxyliques. — a. Acétylnaphtolestérase.* — L'épithélium de l'oviducte et les musculeuses hydrolysent l'acétate d'alpha-naphtol; l'activité enzymatique épithéliale prédomine dans le segment albuminogène et l'activité des glandes du chorion prédomine dans la zone pré-isthmique du segment albuminogène. Cette activité enzymatique est extrêmement diffusible; lors de recherches faites sur des oviductes entiers, incisés longitudinalement et soumis au bain de Burstone sans fixation préalable, une diffusion de l'enzyme peut être observée sur toute la longueur de l'oviducte; elle est cependant maximale à partir des papilles de la glande coquillière.

b. Acétylcholinestérase et butyrylcholinestérase. — Les acétate (*fig.*) et butyrate de choline sont également bien hydrolysés par la musculature de l'oviducte, depuis le pavillon jusqu'au vagin, inclus. L'épithélium oviductal n'hydrolyse pas les deux esters de choline, sauf au niveau du vagin et plus particulièrement au niveau de la zone basale de l'épithélium vaginal. L'adventice des artères est toujours pourvue d'un riche réseau de fibres qui hydrolysent l'acétylcholine et ces fibres accompagnent les vaisseaux jusqu'à leurs plus fines ramifications dans le chorion.

B. *Leucyl-β-naphtylamidase et β-glucuronidase.* — Ces deux activités enzymatiques sont fortes dans tout le segment albuminogène, avec cependant une prédominance dans la zone pré-isthmique de ce segment; l'activité β-glucuronidasique est encore forte dans l'isthme mais elle est très faible dans le reste de l'oviducte (pavillon, glande coquillière, vagin). L'activité leucyl-β-naphtylamidasique est de beaucoup prévalente dans la zone pré-isthmique du segment albuminogène; elle manque dans l'isthme, dans le pavillon, la glande coquillière et le vagin; cette activité est très diffusible et sur oviducte frais, soumis au bain de Nachlas et coll., la diffusion du précipité coloré se produit dès l'introduction du viscère dans le bain d'incubation.

CONCLUSIONS. — La sécrétion épithéliale oviductale est riche en acides sialiques, puisque la neuraminidase permet de les soustraire de la sécrétion.

L'activité β-glucuronidasique du segment albuminogène et de l'isthme est sans doute impliquée dans le métabolisme des mucopolysaccharides et des glycoprotides. L'activité leucyl-β-naphtylamidasique intervient probablement dans le catabolisme des polypeptides sanguins, utilisés pour la synthèse des diverses sécrétions (lysozyme, ovalbumine, conalbumine, etc.).

L'activité cholinestérasique de l'oviducte conditionne vraisemblablement sa motilité, assurant ainsi, aidée de l'abondante ciliature, la migration de l'œuf et des diverses sécrétions, depuis le pavillon jusqu'au vagin. Cette activité enzymatique rappelle les activités notées au niveau d'autres fibres lisses [vessie humaine ([14]), bronches du chat ([15]), estomac du rat ([16]), bonnet et caillette de l'agneau ([17])].

([1]) R. N. C. AITKEN et H. S. JOHNSTON, *J. Anat.*, 97, 1963, p. 87-99.
([2]) H. S. JOHNSTON, R. N. C. AITKEN et G. N. WYBURN, *J. Anat.*, 97, 1963, p. 333-344.
([3]) T. G. TAYLOR et F. HERTELENDY, *Nature*, 187, 1960, p. 244.
([4]) W. O. BROWN et H. G. BADMAN, *Poultry Sc.*, 41, 1962, p. 654-657.
([5]) Unités King et Armstrong, par gramme (en poids sec).
([6]) Unités Meldrum et Roughton, par milligramme (de tissu frais).
([7]) R. H. COMMON, *J. agric. Sc.*, 31, 1941, p. 412-414.
([8]) I. DICULESCO et A. DINESCO, *Ann. Histochimie*, 5, 1960, p. 321-330; I. DICULESCO, *Ann. Histochimie*, 6, 1961, p. 179-246, R. WEGMANN, I. DICULESCO et CL. BERREBY, *Ann. Histochimie*, 6, 1961, p. 13-22.
([9]) E. S. E. HAFEZ et G. A. R. KAMAR, *Poultry Sc.*, 34, 1955, p. 1002-1010.
([10]) L. ARVY, *Biol. méd.*, 1957-1958, 477 pages, 113 figures et *Laval méd.*, 33, 1962, p. 708-726 et 802-816, 25 figures.
([11]) Préparée par Behringwerke AG., [Marburg (Lahn) Allemagne].
([12]) G. W. JOURDIAN et S. ROSEMAN, *Annals New-York Acad. Sc.*, 106, 1963, p. 202-217.
([13]) G. QUINTARELLI, *Annals New-York Acad. Sc.*, 106, 1963, p. 339-363.
([14]) A. L. FORMENTI, *Urologia*, 7, 1940, p. 164.
([15]) G. B. KOELLE, *J. Pharm. exp. Ther.*, 100, 1950, p. 158.
([16]) M. A. GEREBTZOFF, *Cholinesterases. A histochemical contribution to the solution of some functional problems.* Pergamon Press, 1959, p. 142.
([17]) L. ARVY, *Handb. Histochemie, Fischer*, Stuttgart, 7 (2), 1962, *fig.* 59 *b*, p. 239 et *fig.* 63 *a*, p. 240.

(Laboratoire de Physiologie du C. N. R. Z., Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *La fermentation alcoolique en présence de produits de la réaction de Maillard; importance du pouvoir fermentaire de la levure.* Note de MM. **Léon Petit** et **Bernard Godon** [1], présentée par M. Maurice Lemoigne.

La présence de solutions chauffées de glycocolle et de glucose dans un milieu de fermentation entraîne des réactions différentes et parfois opposées des levures. Malgré la complexité apparente des observations, il semble cependant qu'un mécanisme unique puisse être mis en cause.

Jusqu'alors les travaux physiologiques relatifs à la réaction de Maillard ont surtout mis l'accent sur la perte de valeur nutritive résultant du blocage de la fonction aminée. Mais dans un précédent travail [2], nous avons pu montrer que, vis-à-vis d'un microorganisme, cette réaction pouvait jouer un autre rôle : les substances solubles, dont l'accumulation dans le milieu réactionnel précède la précipitation des mélanoïdines, se sont en effet montrées capables, à très faibles doses, d'accélérer ou de ralentir la vitesse de fermentation de *S. Cerevisiæ*.

Nous appellerons par la suite « prémélanoïdines » l'ensemble de ces composés d'identité largement inconnue.

Pour une même dose de prémélanoïdines, l'effet observé dépend de leurs conditions de préparation : temps, température, concentration, nature du sucre et de l'aminoacide. A doses variables, une même préparation peut provoquer, soit une activation, soit une inhibition de la fermentation. Nous avions alors émis l'hypothèse de la présence simultanée d'activateurs et d'inhibiteurs dont la séparation a, dans certains cas, pu être effectuée. Mais il est apparu depuis que les caractéristiques de la levure influençaient également le sens et la grandeur des phénomènes. L'objet de cette Note est de préciser le rôle de certains facteurs relatifs à la levure qui conditionnent les modalités de l'intervention des prémélanoïdines en fermentation.

Les prémélanoïdines ont été préparées par chauffage en solution aqueuse d'un mélange équimoléculaire de glucose et de glycocolle dans différentes conditions d'hydratation, de température et de temps. Le milieu de fermentation adopté est celui de Schutz, Atkin et Frey, à l'exclusion de ses éléments azotés : la seule source d'azote de ce « milieu pauvre » est constituée par l'azote des prémélanoïdines, ou par la quantité pondéralement équivalente de glycocolle. Par mesure au « microwarburg », on détermine la vitesse fermentation (en microlitres par minute) en présence (V) et en absence (VT) de ces préparations. Le rapport V/VT traduit une activation ou une inhibition selon que sa valeur est supérieure ou inférieure à l'unité.

Nous avons étudié le comportement de six levures industrielles de boulangerie. Si, en milieu complet, ces levures ont des propriétés tout à fait comparables, elles se différencient notablement en milieu pauvre et l'on peut alors les classer en deux grands types : au cours d'une fermentation, le type A présente un maximum d'activité fermentaire au bout de quelques heures, puis sa vitesse de fermentation décroît lentement : le type B voit sa vitesse de fermentation décroître régulièrement (*fig.* 1).

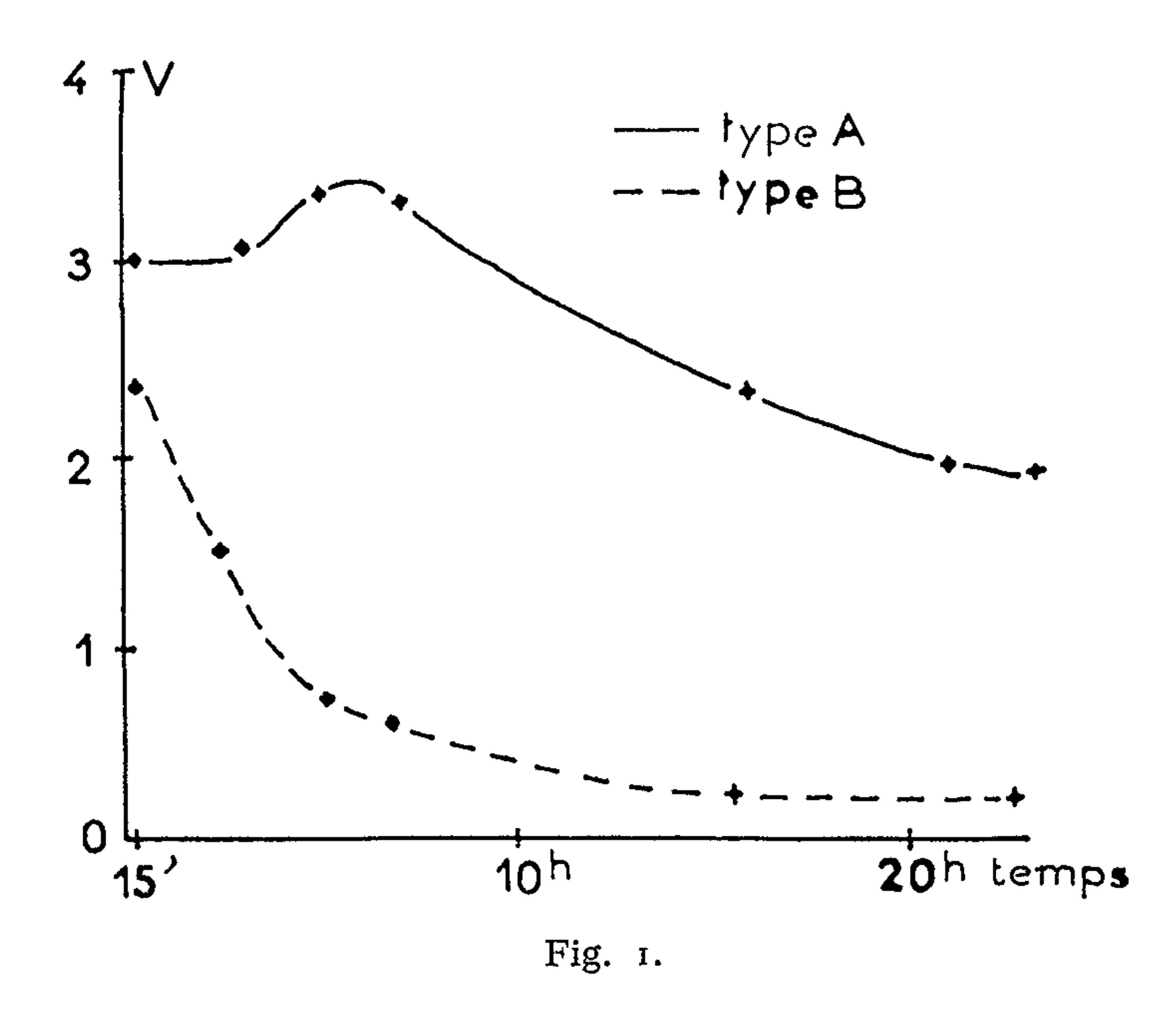


Fig. 1.

Or ces deux types de levure réagissent de façon différente à l'introduction de prémélanoïdines dans le milieu pauvre en azote : la fermentation des levures du type A est, dans la majorité des cas, partiellement inhibée, alors que celle du type B se trouve accélérée (*fig.* 2).

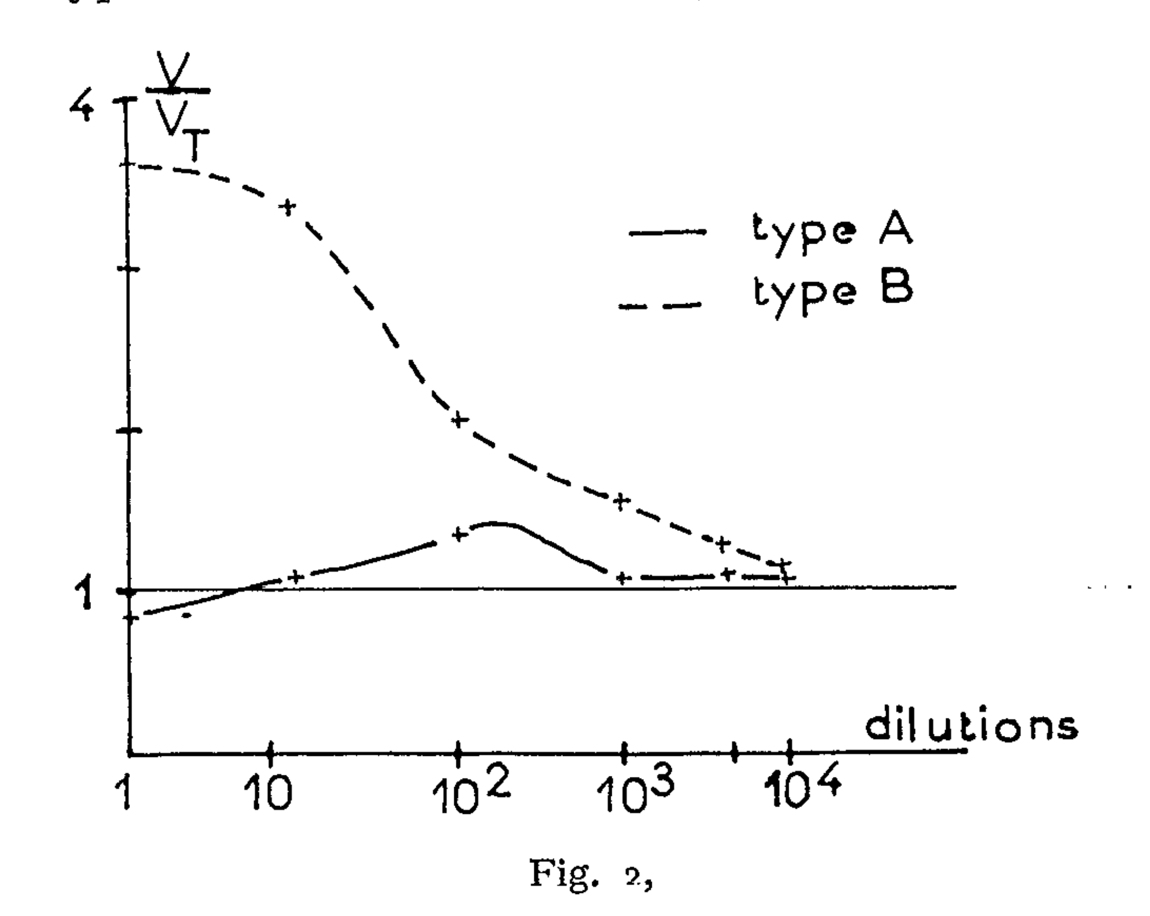


Fig. 2.

Lorsqu'après une fermentation en présence de prémélanoïdines, on récupère la levure et qu'on la fait fermenter à nouveau en leur absence, les vitesses de fermentation observées sont analogues à celles d'une fermentation témoin : les produits actifs ne semblent donc pas affecter l'équipement enzymatique de la levure, mais agir uniquement comme activateurs des systèmes diastasiques.

Le comportement des levures du type B particulièrement a permis d'étudier l'influence des prémélanoïdines sur une levure d'activité fermentaire variable, par introduction de l'échantillon à différents temps de la

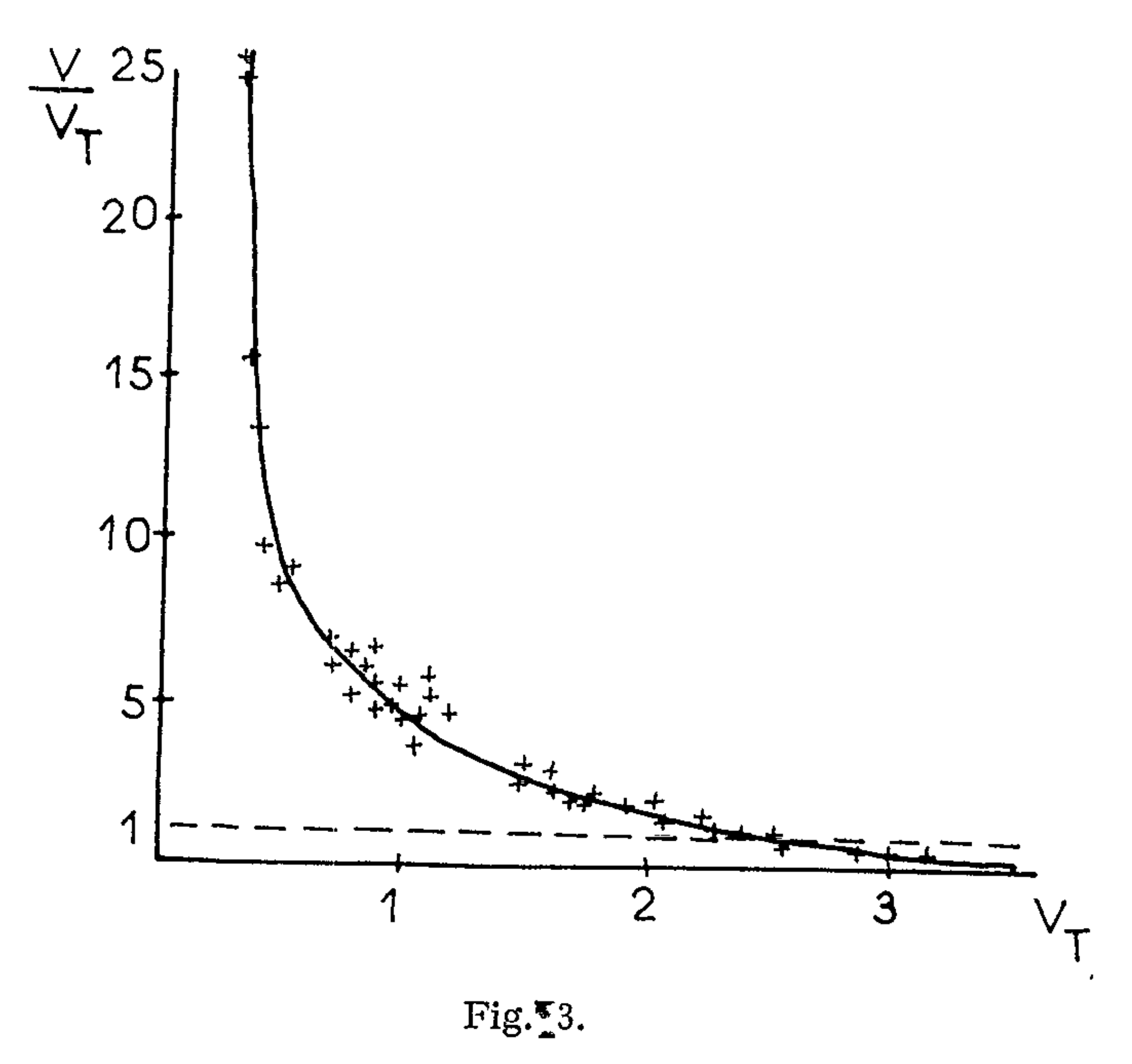


Fig. 3.

fermentation. On a pu ainsi suivre les variations de V/VT en fonction de VT. On a constaté alors que l'activation V/VT varie en raison inverse de VT : pour une même préparation de prémélanoïdines, agissant dans des conditions définies, la courbe représentative de V/VT en fonction de VT est une branche d'hyperbole : $V/VT = a/(VT - b)$ (a et b étant deux constantes) sur laquelle se placent les résultats des mesures, quelle que soit la souche de levure expérimentée (*fig.* 3). Il semble donc qu'un mécanisme unique puisse alors être mis en cause.

(¹) Avec la collaboration technique de Mme J. Barbier.

(²) M. N. SHEIKH, B. GODON et L. PETIT, *Ann. Technol. Agric.*, 10, 1961, p. 5.

(*Laboratoire de Biochimie et Physicochimie des Céréales de l'I.N.R.A., Le Noyer-Lambert, Massy, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Extraction des lipides par un procédé azéotropique.* Note de M. **Ernest Kahane**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Par distillation du mélange azéotropique eau-alcool-benzène en présence d'une substance biologique hydratée, on obtient les lipides en solution alcoolobenzénique, avec un rendement meilleur que par les procédés habituels.

Les procédés classiques d'extraction des lipides, satisfaisants sur la plupart des tissus animaux et végétaux courants, ne le sont pas dans certains cas connus de longue date, comme celui des produits céréaliers et autres denrées alimentaires, et dans certains cas révélés récemment, comme celui de la bile [(1), (2)]. Il est permis de se demander si ce dernier exemple est exceptionnel, et si une méthode nouvelle d'extraction n'atteindrait pas, plus souvent qu'on ne croit, des lipides inaccessibles aux méthodes habituelles.

Le rôle de la déshydratation de l'échantillon, généralement tenu pour favorable et même nécessaire, m'a conduit à examiner si la méthode azéotropique de dosage de l'humidité, par entraînement aux vapeurs de benzène, ne laisserait pas la totalité des lipides en solution benzénique. En fait, l'extraction est loin d'être totale avec le benzène ou ses homologues purs. L'adjonction d'alcool améliore le rendement; et j'ai signalé en 1960, avec Simonne Rous, le principe de cette méthode nouvelle (3). Sa mise au point, menée avec divers élèves, Marie-Thérèse Regord, Maryse Arizzi, Jaime de Lope Calero, Huguette Mercier, sur différents matériels, a fait apparaître des difficultés qui ont été levées, de sorte que nous proposons un mode opératoire reposant sur les principes suivants :

1° En cas de matériel sec, réhydratation préalable (10 ml d'eau par gramme).

2° Addition d'alcool (50 ml) et de benzène (200 ml).

3° Entraînement de l'azéotrope eau-alcool-benzène, dans l'appareil ci-contre. Durée : 1 h.

4° Évaporation de la solution alcoolobenzénique résiduelle, et reprise de l'extrait par le chloroforme.

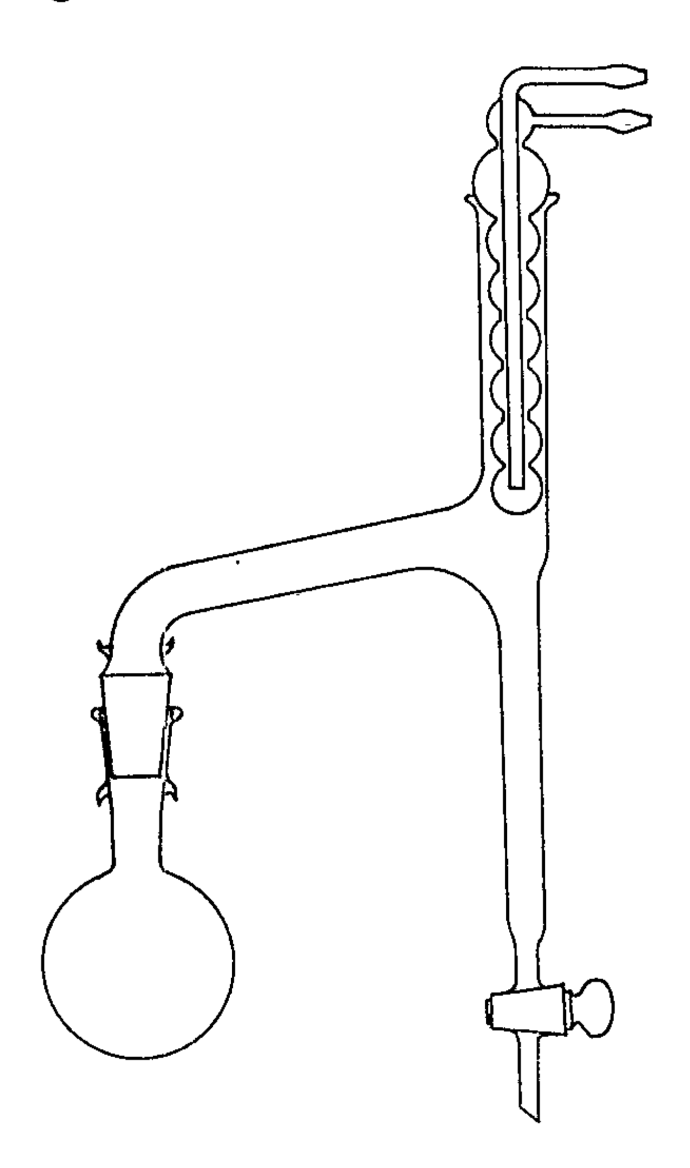
5° Purification de la solution chloroformique d'après Folch : partage chloroforme-méthanol-eau, et évaporation de la phase inférieure.

L'extraction des lipides semble totale, car elle permet de fermer le bilan qui s'exprime par : choline hydrosoluble + choline lipidique = choline totale (4).

L'étude des levures sèches industrielles, qui nous a occupés assez longtemps, a montré que la première étape que nous recommandons, la réhydratation, est nécessaire pour la meilleure extraction par le Kumagawa lui-même, contrairement aux données classiques. Exemple : 49,3 mg/g en

opérant à sec, et 83,7 après réhydratation. L'observation vaut pour la levure fraîche à 70 % d'eau : 22,5 mg/g de matière sèche en opérant sur la levure telle quelle, 29 mg en la délayant dans son poids d'eau. Sans être absolument générale, cette observation de la nécessité d'une réhydratation, est loin d'être particulière aux levures, et nous a paru être valable quel que soit le solvant utilisé.

La dernière étape que nous recommandons, la purification selon Folch, est tout à fait indispensable. Sur les matériels pauvres en glycérides que nous avons étudiés, il y a élimination de plus du quart de l'extrait brut au cours de ce traitement. La partie éliminée, de poids très variable, comprend des sels, des glucides, des acides aminés, des peptides, etc.



La comparaison des résultats obtenus par diverses méthodes d'extraction des lipides accuse toujours un avantage en faveur de la méthode azéotropique. Par exemple, sur une poudre de tourteau d'arachide déshuilé, les nombres obtenus sont les suivants :

Kumagawa à sec	14,7	mg/g, soit	82 (valeur relative)
» après réhydratation	15,2	»	85 »
Bloor	8,75	»	49 »
Hanahan et Jayko ([5])	14,7	»	82 »
Méthanol-chloroforme	13,4	»	73 »
Azéotrope	17,9	»	100 »

La comparaison, Kumagawa après réhydratation-azéotrope, a été faite sur une série nombreuse de levures sèches, de richesse très variable en lipides : 23,2 à 95 mg/g. Rapportés à 100 pour la méthode que nous propo-

sons, les nombres sont de 89 à 98,5 (moyenne 95) par le Kumagawa avec réhydratation préalable.

Sur d'autres objets, le rapport est souvent du même ordre : par exemple, Pois, 91 %. Il est quelquefois si voisin de l'unité que la différence n'est pas significative, exemple : foie. Il est parfois beaucoup plus défavorable, car il ne dépasse pas 25 % dans le cas de la bile de porc desséchée, et 15 % dans celui de la bile fraîche de bœuf.

(1) M. POLONOVSKI et R. BOURRILLON, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 34, 1952, p. 703 et 712.
(2) E. KAHANE et J. ETIENNE-PETITFILS, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 34, 1952, p. 644 et 35, 1953, p. 431.
(3) E. KAHANE et S. ROUS, *Enzymes of lipid metabolism*, Pergamon Press, 1961, p. 82.
(4) E. KAHANE, M. KAHANE et C. CROUZET, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2863.
(5) D. J. HANAHAN et M. E. JAYKO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5070.

(*Service de Chimie biologique, Faculté des Sciences de Montpellier.*)

PHARMACOLOGIE. — *Suppression par la thyroxine de la protection conférée par la réserpine contre la « toxicité de groupe »*. Note (*) de M. **Bernard Halpern**, Mme **Carola Drudi-Baracco** et Mlle **Denise Bessirard**, transmise par M. Robert Courrier.

L'administration préalable de la thyroxine à des doses modérées, annule la protection régulièrement conférée par la réserpine contre les phénomènes d'excitation psychomotrice et contre la mortalité élevée provoquée par l'amphétamine chez les animaux mis en groupe. Par contraste, l'action protectrice de la chlorpromazine n'est pas affectée par la thyroxine. A cet égard, l'action de la thyroxine ressemble à celle des inhibiteurs de la MAO.

Dans les deux Notes précédentes [1] [2], nous avons montré que le prétraitement de l'animal avec la thyroxine augmente notablement la toxicité absolue et la « toxicité de groupe » de certaines amines sympathomimétiques ou de leurs précurseurs.

Les données expérimentales rapportées dans cette Note indiquent que la thyroxine est capable d'annihiler l'effet protecteur qu'exerce la réserpine contre la « toxicité de groupe ».

1. *Méthodes expérimentales*. — Les modalités techniques sont essentiellement les mêmes que celles exposées dans la Note précédente [2]. Nous n'indiquerons donc ici que les doses de substances utilisées dans ce groupe d'expériences. La thyroxine « Roche » a été administrée à la dose quotidienne de 200 μg/kg pendant trois jours. La réserpine et la chlorpromazine ont été injectées à la dose de 1 mg/kg, la première 4 h et la seconde 1 h avant l'administration de la DL-amphétamine. Cette dernière a été injectée à la dose de 14 mg/kg, nos recherches antérieures [3] nous ayant appris que cette dose détermine des désordres très graves et une mortalité de l'ordre de 75 % chez les animaux mis en groupe.

2. *Résultats*. — Les données expérimentales sont réunies dans les figures 1 et 2.

La DL-amphétamine administrée à la dose de 14 mg/kg détermine chez les animaux témoins mis en groupe des phénomènes d'excitation psychomotrice particulièrement sévères, et un taux de mortalité de 75 % environ. L'injection préalable de réserpine protège totalement les animaux contre ces effets toxiques et la mortalité chez eux est nulle. Or, un traitement préalable des animaux avec la thyroxine annule l'action protectrice de la réserpine contre la toxicité de groupe de l'amphétamine (*fig.* 1). Les animaux thyroxinés se comportent donc comme s'ils n'avaient pas reçu de réserpine.

Par contraste, l'action protectrice de la chlorpromazine n'est nullement influencée par le traitement avec la thyroxine (*fig.* 2).

3. *Discussion des résultats.* — Le fait saillant qui ressort des résultats rapportés ici est que l'imprégnation thyroxinique est capable de modifier à un tel point l'état physiologique de l'animal que l'effet protecteur normalement conféré par la réserpine contre la « toxicité de groupe » de l'amphét-

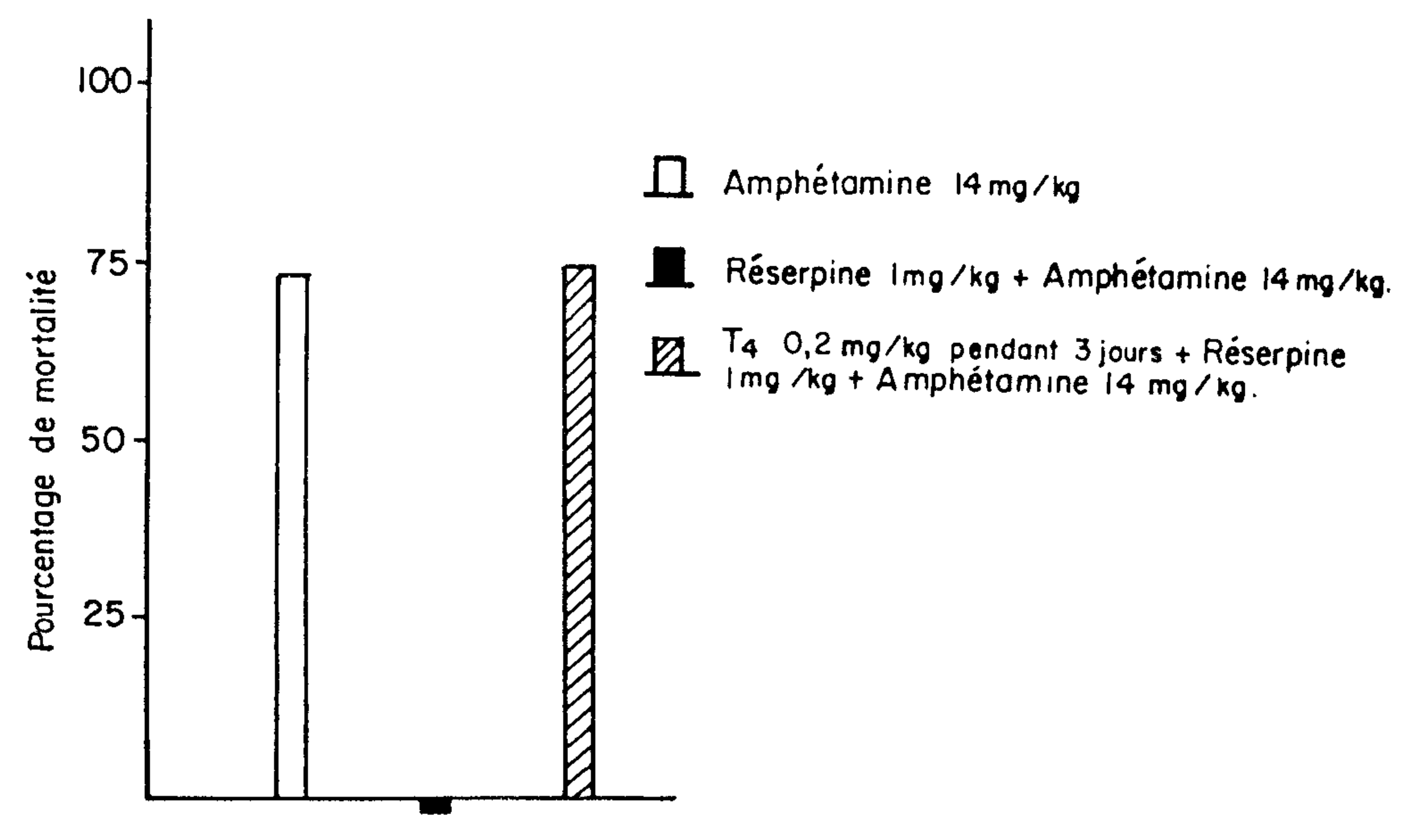


Fig. 1. — Inversion par la thyroxine de l'action protectrice de la réserpine contre la « toxicité de groupe » induite par l'amphétamine.

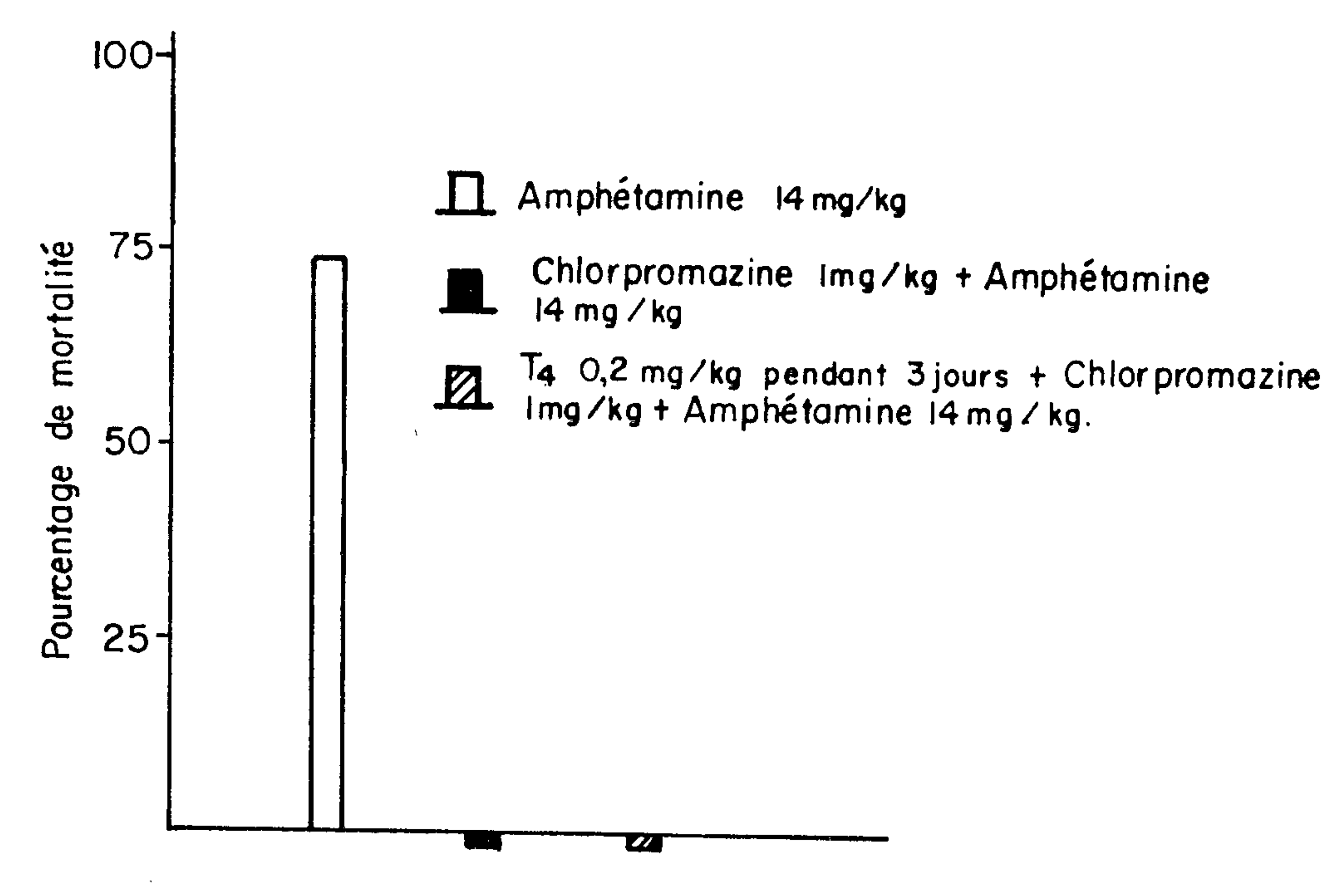


Fig. 2. — Le traitement avec la thyroxine n'affecte pas l'action protectrice de la chlorpromazine contre la « toxicité de groupe » induite par l'amphétamine.

amine se trouve annulé. Il convient d'ajouter que ce phénomène a été obtenu avec des doses relativement modérées d'hormone thyroïdienne. Un traitement de trois jours suffit pour induire cet état. Cette observation pose le problème du rôle de l'hormone thyroïdienne dans le comportement émotionnel et du mécanisme d'action de la réserpine.

Les désordres qui caractérisent la « toxicité de groupe » et dont l'intensité est telle que la mort peut s'ensuivre sont typiquement émotionnels. L'action protectrice de la réserpine et de la chlorpromazine s'explique parfaitement par leurs propriétés psychosédatives bien connues. L'animal thyroxiné devient insensible à l'action de la réserpine, mais chez lui, la chlorpromazine agit comme à l'accoutumée. A cet égard, l'action de la thyroxine ressemble donc à celle que nous avons reconnue aux inhibiteurs de la MAO (4). Pour ce qui concerne les inhibiteurs de la MAO, leur mécanisme d'action est clair : ils favorisent l'accumulation des catécholamines dans les centres cérébraux et les structures sympathiques périphériques. Leurs propriétés psychostimulatrices sont attribuées à cet effet. Se peut-il que l'hormone thyroïdienne modifie le comportement de l'animal par un mécanisme similaire? Les travaux en cours laissent en effet entrevoir une telle éventualité.

(*) Séance du 26 août 1963.

(1) B. N. Halpern, C. Drudi-Baracco et D. Bessirard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1559.

(2) B. N. Halpern, C. Drudi-Baracco et D. Bessirard, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1641.

(3) B. N. Halpern, C. Drudi-Baracco et D. Bessirard, *C. R. Soc. Biol.*, 156, 1962 p. 769.

(4) B. N. Halpern, C. Drudi-Baracco et D. Bessirard, *C. R. Soc. Biol.* 156, 1962, p. 1238.

(*Chaire de Médecine expérimentale du Collège de France.*)

IMMUNOLOGIE. — *Immunité antistaphylococcique et propriétés adjuvantes et stimulantes de la saponine.* Note de MM. **Rémy Richou**, **Raymond Jensen** et **Claude Belin**, transmise par M. Clément Bressou.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que des échantillons différents de saponine de même provenance (*Quillaja saponica*) ne se comportent pas de la même façon, en ce qui concerne leur pouvoir adjuvant et stimulant de l'immunité. Au cours de nouveaux essais, nous avons recherché si le pouvoir adjuvant et stimulant est lié au pouvoir hémolytique et inflammatoire de la saponine.

Dans un premier essai, 20 lapins, dépourvus d'immunité antistaphylococcique d'origine naturelle et répartis en quatre séries de chacune cinq animaux, ont été immunisés de la façon suivante : trois injections, à 4 jours d'intervalle, de 1, 2 et 4 ml de l'anatoxine staphylococcique n° 4208 (dose combinée hémolytique : + 0,20-0,25), soit seule (série I), soit additionnée de 1 pour 500 de saponine (série II), soit additionnée de 1 pour 500 de la même saponine neutralisée par le cholestérol (2) avant addition à l'anatoxine (série III), ou enfin additionnée de la même quantité de cholestérol (3) que le mélange précédent (série IV).

Au cours de l'immunisation ont été notées, au point d'injection de l'antigène, les réactions suivantes :

Série I : Aucune réaction.

Série II : Réactions marquées.

Série III : Réactions un peu plus faibles que celles notées dans la série II.

Série IV : Aucune réaction (le pourcentage de cholestérol ajouté à l'anatoxine étant très faible).

Tous les animaux ont été saignés 7 jours après la dernière injection et l'antitoxine staphylococcique titrée par la méthode hémolytique dans les mélanges des sérums de chaque série.

Le tableau I rend compte des résultats obtenus.

TABLEAU I.

Antigène injecté.	Titre antitoxique (en unités).
I. Anatoxine seule	+ 2- 3
II. Anatoxine + saponine	30
III. Anatoxine + saponine + cholestérol	+15-20
IV. Anatoxine + cholestérol	+ 5- 7

Confirmant les résultats que nous avions obtenus antérieurement, on constate, à l'examen de ce tableau, que l'addition de saponine à une anatoxine staphylococcique — *choisie pour sa faible valeur antigène* — permet d'obtenir, chez le Lapin, une immunité au moins dix fois plus élevée que celle engendrée par l'anatoxine seule. La neutralisation par le cholestérol

du pouvoir hémolytique de la saponine avant l'addition de celle-ci à l'anatoxine entraîne, dans cet essai, une baisse peu marquée de la valeur adjuvante de cette dernière et une faible diminution de l'importance de la réaction locale au point d'injection du mélange anatoxine-saponine-cholestérol.

Le cholestérol, à la dose utilisée, n'ayant qu'un rôle adjuvant restreint, il apparaît donc que le pouvoir hémolytique de la saponine n'est pas le facteur principal qui détermine la valeur adjuvante de cette substance.

Dans un deuxième essai, 20 lapins répartis en quatre séries de chacune cinq animaux ont été immunisés selon le protocole ci-après : trois injections, à 4 jours d'intervalle, de 1, 2 et 4 ml de l'anatoxine staphylococcique n° 4252 (dose combinée hémolytique : + 0,10-0,15) soit seule (série I), soit additionnée de 1 pour 500 de saponine (série II), soit additionnée de la même quantité de saponine neutralisée comme précédemment par le cholestérol avant l'addition à l'anatoxine (série III), ou enfin additionnée d'abord de 1 pour 500 de saponine, cette dernière étant neutralisée ensuite par le cholestérol (série IV).

A noter que les réactions constatées au point d'injection de l'antigène sont nulles dans la série I, très marquées dans la série II et plus faibles dans les séries III et IV.

Les résultats des titrages d'antitoxine spécifique, effectués dans le mélange des sérums des lapins de chaque série, 7 jours après la dernière injection d'antigène, sont enregistrés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Antigène injecté.	Titre antitoxique (en unités).
I. Anatoxine seule	+ 7-10
II. Anatoxine + saponine	+20-30
III. Anatoxine + saponine neutralisée par le cholestérol avant son addition	+40-50
IV. Anatoxine + saponine neutralisée par le cholestérol après un temps de contact suffisant avec l'anatoxine	30

Les résultats obtenus dans ce deuxième essai confirment ceux enregistrés dans le premier. La saponine se comporte comme une excellente substance adjuvante et stimulante de l'immunité. Si l'augmentation du taux antitoxique, sous l'influence de la saponine, est moins marquée que dans le premier essai, cela tient à la valeur antigène élevée de l'anatoxine utilisée dans ce deuxième essai. On sait, en effet, que pour matérialiser vraiment la valeur adjuvante d'une substance non spécifique il faut utiliser un antigène doué d'une faible valeur immunisante.

Quant à l'inhibition du pouvoir hémolytique de la saponine par le cholestérol et à la diminution des réactions locales observées au point d'injection de l'anatoxine additionnée de saponine neutralisée par le choles-

térol — avant ou après l'addition à l'anatoxine — elles ne nuisent pas au pouvoir adjuvant et stimulant de l'immunité que possède la saponine, puisque les taux antitoxiques constatés dans les séries III et IV dépassent même celui enregistré dans la série II.

Il apparaît donc que le pouvoir hémolytique de la saponine, d'une part, son pouvoir inflammatoire, d'autre part, ne sont pas les facteurs principaux qui permettent à cette substance de jouer le rôle de « substance adjuvante et stimulante de l'immunité ».

(1) R. Richou, R. Jensen et Cl. Belin, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 556.

(2) A 7,5 ml d'anatoxine, on ajoutait 0,15 ml d'une solution de saponine à 10 % et 0,03 ml d'une solution de cholestérol renfermant 66 mg/ml. On s'assurait que la saponine ajoutée à l'antigène avait perdu *tout pouvoir hémolytique* après addition du mélange contenant le cholestérol.

(3) On sait, en effet, que le cholestérol se comporte comme une substance adjuvante et stimulante de l'immunité (G. Ramon, E. Lemétayer et R. Richou, *C. R. Soc. Biol.*, 115, 1934, p. 1027 et 116, 1934, p. 823; *Revue d'Immunologie*, 1, 1935, p. 199.

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 30 SEPTEMBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

M. le **PRÉSIDENT** informe l'Académie que la prochaine séance annuelle des Prix aura lieu le lundi 9 décembre 1963.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

Les Ouvrages suivants sont offerts en hommage à l'Académie :

— par M. **GEORGES CHAUDRON**, un volume intitulé : *Récentes acquisitions de la métallurgie. Mise au point sur les récentes acquisitions de la métallurgie, par les anciens élèves de l'École nationale supérieure de Chimie de Lille*, dont il a écrit la *Préface*;

— par M. **ÉTIENNE WOLFF** : son Ouvrage : *Les chemins de la vie*, préface de **JEAN ROSTAND**.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

— *Solutions élémentaires d'opérateurs différentiels paraboliques hyperboliques*, par PIERRE JEANQUARTIER. (Thèse, Lausanne.)

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

THÉORIE DES ANNEAUX. — *Sur quelques propriétés des C-anneaux.* Note de Mlle **Marie-Paule Brameret**, présentée par M. Gaston Julia.

Nous donnons, dans cette Note, quelques propriétés de certains anneaux à treillis d'idéaux totalement ordonné.

Tous les anneaux considérés sont supposés unitaires. Par « idéal » d'un anneau, on entendra toujours « idéal bilatère ». Un idéal d'un anneau A sera dit propre, s'il est différent de A.

On appelle idéal multiplicatif d'un anneau A, un idéal du demi-groupe multiplicatif $A_{\cdot}$ de A; la partie vide $\emptyset$ sera considérée comme étant un idéal multiplicatif.

On appelle C-anneau, un anneau dont le treillis des idéaux est totalement ordonné.

Théorème 1. — *Soit* A *un* C-*anneau. Pour tout élément non nul* $a \in A$, *l'ensemble*

$$H_a = \{x;\ x \in A;\ x \in (a) \text{ et } a \notin (x)\}$$

est un idéal de A. *Si* a *et* $b \in A$, a *et* $b \neq 0$, *on a* $H_a \subseteq H_b$ *si et seulement si* a *appartient à* (b). *Soit* S *une partie non vide de* A; *s'il n'est pas vide, l'ensemble* $\bigcap_{a \in S} H_a$ *est un idéal de l'anneau* A.

Théorème 2. — *Si* I *est un idéal propre d'un* C-*anneau* A, *on a* $I = \bigcap_{a \in I'} H_a$, *où* I' *désigne le complémentaire de* I *dans* A. *Inversement, si pour tout idéal propre* I *d'un anneau* A, *on a* $I = \bigcap_{a \in I'} H_a$, *alors* A *vérifie la condition* (C).

Si A est un C-anneau et si e est un idempotent non nul de A, l'anneau eAe vérifie la condition (C); si S est un semi-groupe contenu dans le centre de A et sans diviseurs de zéro dans A, l'anneau $S^{-1}A$ vérifie la condition (C).

Si a est un élément d'un anneau A et si n est un entier positif, nous noterons $(a)_{x,n}$ l'idéal multiplicatif de A, formé des sommes

$$x_1 a y_1 + x_2 a y_2 + \ldots + x_m a y_m, \quad \text{où } m \leq n \text{ et où } x_i \text{ et } y_i \in A.$$

Définition 1. — Nous dirons que la largeur de l'élément a est finie, s'il existe un entier positif n tel que $(a)_{x,n}$ soit un idéal de l'anneau A. Par suite, on a $(a)_{x,n} = (a)$; nous appellerons *largeur* de a, le plus petit des entiers n pour lesquels cette condition est réalisée.

DÉFINITION 2. — Nous dirons que la largeur d'un anneau A est finie, si la largeur de chaque élément de A est finie et est inférieure à un entier positif fixe; on appellera, alors, *largeur* de A, la borne supérieure des largeurs de ses éléments.

La largeur d'un anneau commutatif est finie et égale à 1.

Soit $(A_i)_{i\in I}$ une famille d'anneaux de largeur finie; pour $i \in I$, soit n_i la largeur de l'anneau A_i; si l'ensemble $(n_i)_{i\in I}$ est borné et si t est la borne supérieure de cet ensemble, alors la largeur de l'anneau $A = \bigoplus_{i\in I} A_i$ est finie et est égale à t.

Soit I un idéal multiplicatif, non vide, d'un anneau A. Pour chaque entier positif n, on notera $\underset{n}{\mathbf{S}}\, I$ l'idéal multiplicatif de A, formé des sommes

$$x_1 + x_2 + \ldots + x_m, \qquad \text{où} \quad m \leq n \text{ et où } x_i \in I.$$

On posera $\underset{n}{\mathbf{S}}\, \emptyset = \emptyset$.

Pour chaque entier positif n, on définit une application, isotone, $I \to \underset{n}{\mathbf{S}}\, I$ du treillis des idéaux multiplicatifs de l'anneau A, dans lui-même.

DÉFINITION 3. — Nous dirons que la largeur forte d'un anneau A est finie, s'il existe un entier positif n tel que, quel que soit l'idéal multiplicatif, non vide I, de A, $\underset{n}{\mathbf{S}}\, I$ est un idéal de A; la *largeur forte* de l'anneau A sera, alors, le plus petit des entiers positifs n pour lesquels cette condition est réalisée.

THÉORÈME 3. — *Pour tout anneau* A, *la condition :*

(i) *La largeur forte de* A *est finie et est inférieure ou égale à n, implique la condition :*

(ii) *Soient* $I_1, I_2, \ldots, I_{n+1}$, $n+1$ *idéaux de l'anneau* A. *Si, pour* $i = 1, 2, \ldots, n$ *on a*

$$I_i \nsubseteq I_1 + \ldots + I_{i-1} + I_{i+1} + \ldots + I_{n+1},$$

on a alors

$$I_{n+1} \subseteq I_1 + \ldots + I_n.$$

Si l'anneau A *est commutatif, les conditions* (i) *et* (ii) *sont équivalentes.*

DÉFINITION 4. — Nous appellerons C_n-*anneau*, un C-anneau dont la largeur est finie et égale à n.

THÉORÈME 4. — *La largeur forte d'un* C_n-*anneau est finie et est égale à n. Un anneau vérifie la condition* (C_1) *si et seulement si sa largeur forte est égale à* 1.

L'anneau A_n des matrices $n\times n$, à coefficients dans un C_1-anneau A, vérifie la condition (C_m), pour un entier positif m, inférieur ou égal à n^2.

Dans un C-anneau A, la racine N (A), qui est l'idéal engendré par les idéaux nilpotents de A, est contenu dans le radical inférieur L (A), qui est l'intersection des idéaux premiers de A; et L (A) est contenu dans le radical supérieur U (A), qui est l'idéal engendré par les nil-idéaux de A.

Tout idéal strictement contenu dans N (A) est nilpotent. Si l'idéal N (A) est, lui-même, nilpotent, on a l'égalité N (A) = L (A).

Lemme 1. — *Soit* A *un* C-*anneau. Si tout idéal à gauche de* A, *strictement contenu dans* N (A), *est nilpotent, on a* N (A) = L (A).

On appelle 1-E-*anneau* [equivalence ring ([2])], un anneau A, non nécessairement unitaire, tel que si a et $b \in A$ et si $b \neq 0$, il existe p et $q \in A$ pour lesquels on a $a = pbq$.

Théorème 5. — *Soit* A *un* C_1-*anneau tel que l'idéal à gauche engendré par un diviseur de zéro, à droite ou à gauche, de* A *est comparable à tous les idéaux de* A. *Si l'anneau* A *est premier et non complètement premier,* A *possède un idéal minimal* M *qui est un* 1-E-*anneau et, par suite, on a*

$$U(A) = N(A) = L(A) = 0.$$

Si I est un idéal propre d'un anneau A, nous poserons

$$\partial_g I = \{ z;\ z \in A;\quad \text{il existe } u \in A - I \text{ tel que } uz \in I \},$$
$$\Delta_g I = \{ a;\ a \in A;\ \forall b \in A,\ \exists c \in A - I \text{ tel que } cba \in I \}.$$

On a l'inclusion $\Delta_g I \subseteq \partial_g I$.

Définition 5. — Nous dirons qu'un idéal propre I d'un anneau A est *primatial à gauche*, si l'idéal multiplicatif à droite $\partial_g I$ est un idéal bilatère de A. Nous poserons, alors, $\partial_g I = I^*$ et I^* sera appelé l'*adjoint* à gauche de I.

S'il existe, nous désignerons par $^*I$ l'adjoint à gauche de I.

Définition 6. — Un idéal propre I d'un anneau A sera dit *fortement premier à gauche* si $I = \Delta_g I$.

L'idéal maximal d'un C-anneau est fortement premier à droite et à gauche.

Définition 7. — Nous dirons qu'un anneau A est un C_g-*anneau* si le treillis de ses idéaux à gauche est totalement ordonné. Nous désignerons par C_d la condition symétrique et par C_{g+d} l'ensemble des conditions C_g et C_d.

Lemme 2. — *Tout idéal propre* I *d'un* C_g-*anneau* A *est primatial à gauche et l'on a* $I^* = \Delta_g I$.

Théorème 6. — *Soit* A *un* C_1-*anneau premier, dans lequel l'idéal à gauche engendré par un diviseur de zéro, à droite ou à gauche, est comparable à tous les idéaux de* A. *Si* A *n'est ni complètement premier ni primitif, l'idéal* (0) *est primatial à droite; l'adjoint à droite* $^*(0)$ *est l'idéal minimal de* A *et l'on a* $^*(0) = \Delta_d(0)$.

Corollaire. — *Un* C_g-*anneau premier et non complètement premier, possède un idéal minimal complètement premier* ([3]), M *et l'on a*

$$(0)^* = {}^*(0) = \Delta_g(0) = \Delta_d(0) = M.$$

Définition 8. — Nous appellerons f-C_g-*anneau*, un anneau A, complètement premier, qui possède un corps des fractions à gauche K et tel que le treillis des sous-A-modules à gauche de K est totalement ordonné.

Théorème 8. — *Soit* A *un* C_g-*anneau complètement premier et soit* K *le corps des fractions à gauche de* A; *les conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) *Quel que soit* $k \in K$, *on a* k *ou* $k^{-1} \in A$;

(ii) *L'anneau* A *est un* f-C_g-*anneau;*

(iii) *L'anneau* A *vérifie la condition* C_d;

(iv) *Quels que soient* a *et* $b \in A$, a *et* $b \neq 0$, *on a* $aA \cap bA \neq 0$.

LEMME 3. — *Soit* K *le corps des fractions d'un* C_{g+d}-*anneau complètement premier* A; *alors* A *est un anneau de valuation de* K *si et seulement si le groupe des unités de* A *est un sous-groupe normal du groupe* K-(o) ([4]).

Nous dirons qu'un corps K est *quasi valué* si le système formé par K, par le centre F de K et par le K-module à gauche K est quasi valué ([1]).

THÉORÈME 9. — *Soit* A *un sous-anneau d'un corps* K. *Pour que* A *soit l'anneau d'une quasi-valuation de* K, *il faut et il suffit que les conditions suivantes soient vérifiées :*

1° *Quel que soit* $k \in K$, *on a* k *ou* $k^{-1} \in A$;

2° $K = S^{-1} A$, *où* S *est le semi-groupe multiplicatif formé par les éléments non nuls du centre de* A.

Compte tenu de la condition 1°, *la condition* 2° *est équivalente à la condition suivante :*

2° *Quel que soit* $x \in A$, *il existe* $y \in A$, $y \neq 0$, *tel que* xy *appartienne au centre de* A.

THÉORÈME 10. — *Soit* K *le corps des fractions à gauche d'un* C_{g+d}-*anneau* A, *complètement premier; si* K *est algébrique sur son centre,* A *est l'anneau d'une quasi-valuation de* K.

L'idéal maximal d'un C_g-anneau A est son radical de Jacobson R (A). S'il n'est pas idempotent, l'idéal R (A) est principal à gauche; si $a \in A$ est un générateur de l'idéal à gauche R (A), les seuls idéaux à gauche de A qui contiennent $\bigcap_{n=1}^{\infty} Aa^n$ sont les Aa^n et ce sont des idéaux bilatères. Si l'élément a est nilpotent, la longueur de A_s est finie; sinon, l'idéal $\bigcap_{n=1}^{\infty} Aa^n$ est complètement premier.

Si l'anneau A vérifie la condition (C_{g+d}) et si Aa est l'idéal maximal de A, on a $Aa = aA$. Si, de plus, $Aa^n = (o)$, l'anneau A est dual; par suite, si l'idéal R (A) = Aa n'est pas nilpotent, A est l'anneau d'une valuation discrète et de rang 1, de son corps des fractions.

Enfin, si Aa est l'idéal maximal d'un C_g-anneau A, si $\bigcap_{n=1}^{\infty} Aa^n = (o)$ et si $Aa = aA$, l'anneau A est dual et vérifie, par conséquent, la condition (C_d).

([1]) M. P. BRAMERET, *Groupes p-réduits* (*Séminaire d'Algèbre et de Théorie des nombres*, n° 13, 1962-1963).

([2]) R. E. JOHNSON, *Duke Math. J.*, n° 15, 1948.

([3]) E. C. POSNER, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 107, n° 3, 1963, p. 458-465.

([4]) O. S. G. SCHILLING, *The Theory of valuations*, Amer. Soc., New-York, 1950 (Mathematical Surveys, n° 4).

MATHÉMATIQUES APPLIQUÉES. — *Sur le calcul des solutions périodiques d'une équation différentielle-fonctionnelle d'ordre* 1. Note (*) de M. **Igor Gumowski**, transmise par M. Léopold Escande.

Une méthode analytique est établie pour le calcul des solutions périodiques. L'existence de ces solutions périodiques fut constatée en faisant des calculs numériques.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré numériquement que l'équation différentielle fonctionnelle

$$(1) \qquad \dot{y}(x) + y(x-\delta) = 0, \qquad \delta = a + by^2(x),$$

où a et b sont deux constantes réelles, pouvait admettre des solutions périodiques indépendantes des conditions initiales. Pour les valeurs de a peu différentes de $\pi/2$, ces solutions périodiques se sont avérées être presque sinusoïdales. Il serait donc logique de les rechercher analytiquement au moyen de la méthode du petit paramètre de Poincaré.

Or, dans le cas de (1), le choix du petit paramètre n'est pas évident. Après des nombreux essais, nous avons constaté qu'il faut considérer $a-(\pi/2)$ et b comme étant du même ordre de grandeur, c'est-à-dire, il faut écrire (1) sous la forme

$$(2) \qquad \dot{y}(x) + y\left(x - \frac{\pi}{2} - g\right) = 0, \qquad g = \mu[c_0 + c_2 y^2(x)] \qquad (\mu > 0).$$

Choisissant l'origine de x de telle façon que $\dot{y}(0) = 0$, et utilisant la transformation de Krylov-Bogolyubov [2]

$$(3) \qquad x = \tau\xi, \qquad \tau = 1 + \sum_{i=1}^{\infty} h_i \mu^i \qquad (h_i = \text{C}^{\text{tes}} \text{ réelles}),$$

qui ramène la période inconnue en x à la période 2π en ξ, l'équation (2) devient

$$(4) \qquad \dot{y}(\xi) + \tau y\left(\xi - \frac{\pi}{2}\tau^{-1} - g\tau^{-1}\right), \qquad g = \mu[c_0 + c_2 y^2(\xi)].$$

Posant

$$(5) \qquad y(\xi) = \sum_{i=0}^{\infty} y_i(\xi)\,\mu^i$$

et développant (4) en puissances de μ, on obtient un système linéaire résoluble de proche en proche

$$(6) \qquad \begin{cases} \dot{y}_0(\xi) + y_0\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right) = 0, \\ \dot{y}_1(\xi) + y_1\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right) = \left[c_0 - \frac{\pi}{2}h_1 + c_2 y_0^2(\xi)\right] \dot{y}_0\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right) - h_1 y_0\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right), \\ \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \end{cases}$$

La solution « génératrice » est $y_0(\xi) = A_0 \cos\xi$, A_0 étant une constante à déterminer.

Après substitution, le second membre de la deuxième équation de (6) devient

$$\left(c_0 - \frac{\pi}{2} h_1 + \frac{3}{4} c_2 A_0^2\right) A_0 \cos\xi - h_1 A_0 \sin\xi + \frac{1}{4} c_2 A_0^3 \cos 3\xi.$$

Pour que $y_1(\xi)$ puisse être périodique, il faut

$$(7) \qquad h_1 A_0 = 0, \qquad \left(c_0 - \frac{\pi}{2} h_1 + \frac{3}{4} c_2 A_0^2\right) A_0 = 0,$$

d'où l'on déduit

$$(8) \qquad h_1 = 0, \qquad A_0 = \sqrt{-\frac{4 c_0}{3 c_2}}.$$

Une solution périodique de (2) existe donc seulement si $c_0 c_2 < 0$. Puisque la solution triviale $y(\xi) = 0$ de (2) est asymptotiquement stable lorsque $c_0 < 0$, et instable lorsque $c_0 > 0$, la solution périodique (5) est asymptotiquement stable lorsque $c_0 > 0$, $c_2 < 0$, et instable lorsque $c_0 < 0$, $c_2 > 0$.

Compte tenu de (8),

$$y_1(\xi) = A_1 \cos\xi - \frac{1}{16} c_2 A_0^3 (3 \sin\xi - \sin 3\xi),$$

où A_1 est une constante à déterminer. La troisième équation de (6) peut alors s'écrire

$$(9) \qquad \begin{aligned} \dot{y}_2(\xi) + y_2\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right) = {} & [c_0 + c_2 y_0^2(\xi)]\, \dot{y}_1\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right) \\ & + \left[2 c_2 y_0(\xi)\, y_1(\xi) - \frac{\pi}{2} h_2\right] \dot{y}_0\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right) \\ & - h_2 y_0\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right) - \frac{1}{2}[c_0 + c_2 y(\xi)]^2 \ddot{y}_0\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right). \end{aligned}$$

Substituant y_0, y_1 et réarrangeant, on obtient

$$(10) \qquad y_2(\xi) + y_2\left(\xi - \frac{\pi}{2}\right) = -\left(2 c_0 A_1 + \frac{\pi}{2} h_2 A_0\right) \cos\xi + \left(\frac{1}{4} c_0^2 - h_2\right) \sin\xi + \ldots.$$

De la périodicité de $y_2(\xi)$, on déduit

$$(11) \qquad h_2 = \frac{1}{4} c_0^2, \qquad A_1 = -\frac{\pi}{16} c_0 A_0.$$

Combinant les résultats (8) et (11), il suit

$$(12) \qquad \begin{cases} y(\xi) = A_0\left[\left(1 - \frac{\pi}{16} \mu c_0\right) \cos\xi + \frac{1}{4} \mu c_0 \left(\sin\xi - \frac{1}{3} \sin 3\xi\right) + \ldots\right], \\ x = \xi\left(1 + \frac{1}{4} \mu^2 c_0^2 + \ldots\right). \end{cases}$$

La méthode décrite s'applique aussi bien lorsque la fonction g dans (2) est plus compliquée. Par exemple, pour

$$(13) \qquad g = c_0 + c_1 y(x) + c_2 y^2(x) + c_3 y^3(x) + c_4 y^4(x),$$

on trouve

$$(14) \qquad h_1 = 0, \qquad A_0^2 = \frac{3c_2}{5c_4}\left(1 \pm \sqrt{1 - \frac{40}{9}\frac{c_0 c_4}{c_2}}\right).$$

L'équation (2) admet donc une seule solution périodique lorsque $c_0 c_4 < 0$, tandis qu'elle en admet deux lorsque $0 < 40 c_0 c_4 < 9c_2^2$. Pour $c_0 > 0$, la solution périodique unique est asymptotiquement stable. Soient M et N, M > N, les amplitudes des solutions périodiques lorsqu'il y en a deux. Pour $c_0 < 0$, la solution d'amplitude M est asymptotiquement stable, tandis que celle d'amplitude N est instable. Le cas inverse se produit pour $c_0 < 0$.

Notons que l'amplitude « génératrice » A_0 est indépendante des coefficients c_1 et c_3 de (13). L'analogie entre (2) et l'équation de Van der Pol, signalée précédemment ([1]), se trouve donc encore renforcée.

Les calculs numériques, effectués sur l'ordinateur I. B. M. 1410, ont confirmé quantitativement les déductions théoriques. Pour

$$\mu c_0 = 0{,}01, \qquad \mu c_2 = 0{,}1, \qquad \mu c_4 = -0{,}1 \qquad \text{et} \qquad c_1 = c_3 = 0,$$

nous avons trouvé

$$M = 1{,}0201, \qquad 0{,}38 < N < 0{,}40,$$

tandis que les racines correspondantes de (14) sont 1,0233 et 0,39088. Examinant (12), on constate que pour $0 < \mu \ll 1$ l'amplitude de $y(\xi)$ est plus petite que l'amplitude de $y_0(\xi)$. L'écart observé est donc dans la bonne direction. Pour

$$\mu c_0 = 0{,}1192, \qquad \mu c_2 = -0{,}1, \qquad c_1 = c_3 = c_4 = 0,$$

nous avons trouvé précédemment ([1]) M = 1,235, tandis que de (12) on déduit

$$A_0 = 1{,}2607 \qquad \text{et} \qquad M = 1{,}24.$$

(*) Séance du 23 septembre 1963.

([1]) I. Gumowski, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4828.

([2]) N. Krylov et N. Bogolyubov, *Introduction à la mécanique non linéaire*, Kiev 1937, p. 106.

(*Laboratoire de Génie électrique*, 2, *rue Camichel, Toulouse* et *Département de Génie électrique, Université Laval, Québec, Canada.*)

HYDRAULIQUE. — *Pertes de charge dans les écoulements uniformes sur les fonds mobiles ridés.* Note (*) de M. **Jean Larras**, transmise par M. Léopold Escande.

Le coefficient de rugosité des fonds mobiles ridés ne dépend ni des dimensions des rides ni de la nature des matériaux du fond, et ne dépend que du nombre de Reynolds de l'écoulement, dans les limites habituelles de diamètre des sables naturels.

1. La présence de rides majore les pertes de charge dans les écoulements uniformes sur fonds mobiles. Mais on n'a jamais pu dégager de lois du phénomène jusqu'ici.

2. Il importe de distinguer tout d'abord très nettement les fonds couverts de rides et les fonds couverts de dunes ou d'antidunes, car ceux-ci procèdent de lois différentes.

Le cas des pertes de charge sur fonds ridés n'a fait l'objet que de trois séries de mesures jusqu'à ce jour :

1959 : Shinohara et Tsubaki [1];

1960-1961 : Simons et Richardson [2];

1963 : Chabert et Chauvin [3]

mais ces mesures se rapportent à de très larges gammes de hauteurs ou de cambrures des rides, de profondeurs et de vitesses.

Les résultats publiés par Shinohara et Tsubaki fournissent directement la vitesse moyenne d'écoulement $\overline{u}$, la vitesse étoilée $u_{\times}$ et la hauteur d'eau moyenne h.

Les résultats publiés par Simons et Richardson fournissent directement la vitesse moyenne d'écoulement $\overline{u}$ et la hauteur d'eau moyenne h. La pente S de la ligne d'énergie nous a permis d'en déduire ensuite la vitesse étoilée.

Les résultats publiés par Chabert et Chauvin nous ont permis de reconstituer les mêmes éléments par un calcul sensiblement inverse de celui qui leur a permis d'aboutir à leur figure 5, grâce au double intermédiaire du rapport fictif $\overline{u}/u_{\times}$ sur fond plat et de la vitesse fictive W′ de chute libre des grains sphériques de même diamètre et de même densité que les matériaux du fond.

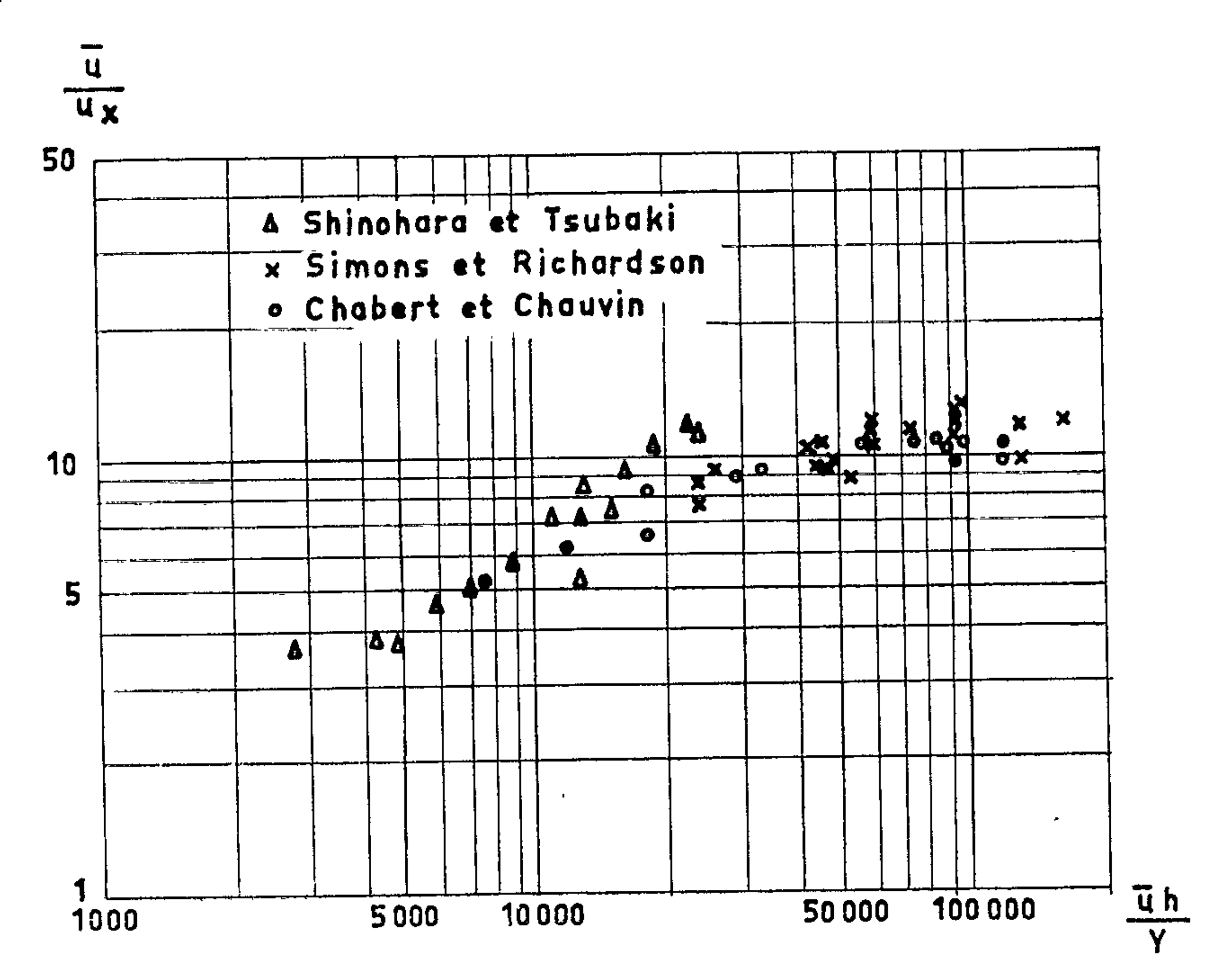
Nous avons pu grouper ainsi 50 valeurs du rapport $\overline{u}/u_{\times}$ en face de 50 valeurs du nombre de Reynolds $\overline{u}h/\nu$ pour cinq sortes de sables siliceux s'échelonnant de 0,21 à 0,45 mm de diamètre, dans de larges gammes de hauteurs ou de cambrures des rides, de profondeurs et de vitesses [4].

3. La figure ci-jointe montre que le rapport $\overline{u}/u_{\times}$ entre la vitesse d'écoulement et la vitesse étoilée ne dépend que du nombre de Reynolds $\overline{u}h/\nu$ sur les fonds couverts de rides, et ne dépend ni des dimensions des rides

ni de la nature des matériaux du fond, dans les limites habituelles de diamètre des sables naturels (5).

Or le rapport $\bar{u}/u_*$ n'est autre que l'inverse de la racine carrée de la huitième partie du coefficient de rugosité du fond de Darcy-Weisbach.

On arrive donc à ce résultat que la rugosité des fonds couverts de rides ne dépend ni des dimensions des rides ni de la nature des matériaux du



fond et ne dépend que du nombre de Reynolds de l'écoulement, dans les limites normales de diamètre des sables naturels.

Mais sans doute la rugosité doit-elle dépendre de la nature des matériaux du fond sur les fonds couverts de rides (comme on sait déjà qu'elle en dépend sur fonds plats) lorsqu'on passe des sables naturels à des matériaux de laboratoire, susceptibles de rides, de tout autres diamètres et de tout autres densités.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(1) *Reports of Research Institute for Applied Mechanics*, Kyushu University, n° 25, 1959.

(2) *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, HY 5, mai 1960 et HY 3, mai 1961.

(3) *Bulletin du Centre de Recherches et d'Essais de Chatou*, n° 4, juin 1963.

(4) Hauteurs des rides : 2,1 à 21,9 mm; cambrures des rides : 0,03 à 0,09; rapports hauteur des rides/profondeurs moyennes : 0,04.5 à 0,58; profondeurs moyennes : 1,9 à 30,8 cm; vitesses moyennes d'écoulement : 14,4 à 55,6 cm/s.

(5) Les sables naturels mesurent au moins 0,1 mm de diamètre et cessent de produire des rides au-dessus de 0,5 à 0,6 mm.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la variation de résistance de lames minces métalliques soumises à des déformations d'orientation variable.* Note (*) de MM. **Philippe Jourdain** et **Pierre Thureau**, présentée par M. Gustave Ribaud.

La variation de résistance de certaines lames minces métalliques soumises à une déformation [(1) à (4)] est essentiellement due à l'association de deux effets, longitudinal et transversal, indépendants l'un de l'autre. On étudie ici la variation de résistance pour diverses orientations de la lame par rapport aux déformations principales du support. Les résultats peuvent être retrouvés à partir de l'hypothèse précédente.

Le support utilisé est une lame de plexiglass déformée par flexion. Les couches minces sont évaporées simultanément selon une étoile qui permet d'avoir sept orientations de 15 en 15°, de 0 à 90°, par rapport à l'axe de la déformation principale.

La variation relative de résistance dR/R est mesurée selon la grande dimension pour chacune de ces orientations en fonction de l'allongement relatif de la lame support $dl/l = \varepsilon_L$.

Les résultats sont représentés en diagramme polaire sur la figure 1, pour une lame de bismuth d'épaisseur $e \simeq 900$ Å $(e/\rho = 1{,}5.10^{-2}\,\Omega^{-1})$. On retrouve respectivement pour $\theta = 0°$ et $\theta = 90°$, les coefficients K_L et K_T définis précédemment [(2) à (4)] :

K_L, coefficient longitudinal;

K_T, coefficient transversal.

En admettant que la variation de résistance mesurée pour ces deux positions particulières soit due à l'association de deux effets indépendants l'un de l'autre, nous pouvons écrire pour une lame d'orientation quelconque repérée par ses coordonnées x et y, x définissant l'axe de la grande dimension, y l'axe perpendiculaire :

$$\frac{dR}{R} = \alpha\frac{dx}{x} + \beta\frac{dy}{y},$$

où α et β sont deux constantes respectivement longitudinale et transversale.

Les deux cas particuliers $\theta = 0°$ et $\theta = 90°$ permettent d'expliciter K_L et K_T en faisant intervenir le coefficient de Poisson σ du support

$$K_L = \frac{\left[\frac{dR}{R}\right]_{\theta=0°}}{\varepsilon_L} = \frac{\alpha\varepsilon_L - \sigma\beta\varepsilon_L}{\varepsilon_L} = \alpha - \beta\sigma,$$

$$K_T = \frac{\left[\frac{dR}{R}\right]_{\theta=90°}}{\varepsilon_L} = \frac{-\alpha\sigma\varepsilon_L + \beta\varepsilon_L}{\varepsilon_L} = \beta - \alpha\sigma;$$

d'où l'on tire

$$\alpha = \frac{K_L + \sigma K_T}{1 - \sigma^2}, \qquad \beta = \frac{K_T + \sigma K_L}{1 - \sigma^2}.$$

On obtient ainsi pour le cas étudié $\alpha = 18,2$, $\beta = 33$ à partir de $K_L = 6,3$, $K_T = 26,3$ et avec $\sigma = 0,36$.

La détermination de α et β permet d'évaluer dR/R pour n'importe quelle orientation θ, en explicitant dx/x et dy/y à partir des règles fondamentales de l'élasticité :

$$\frac{dx}{x} = \frac{\varepsilon_L + \varepsilon_T}{2} + \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_T}{2}\cos 2\theta,$$

$$\frac{dy}{y} = \frac{\varepsilon_L + \varepsilon_T}{2} - \frac{\varepsilon_L - \varepsilon_T}{2}\cos 2\theta,$$

on obtient

$$\frac{dR}{R} = \frac{\varepsilon_L}{2}[(1 - \sigma)(\alpha + \beta) + (1 + \sigma)(\alpha - \beta)\cos 2\theta].$$

La courbe en traits interrompus de la figure 1 représente la variation de résistance calculée.

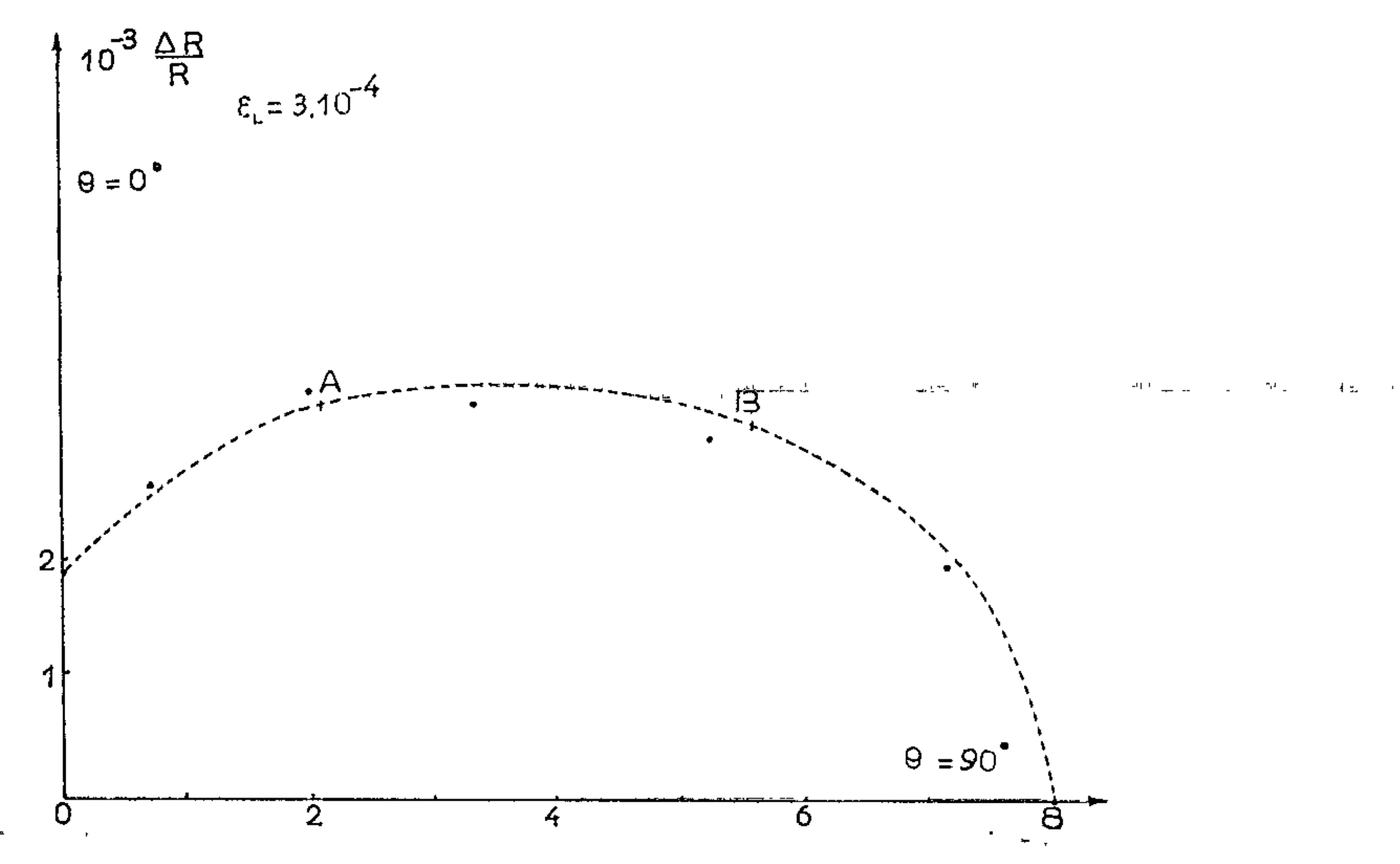


Fig. 1. — Variation relative de résistance représentée en diagramme polaire. En trait interrompu, courbe calculée. Les points représentent les mesures.

Pour deux orientations particulières θ_1 et θ_2 correspondant aux points A et B, dy/y et dx/x sont respectivement nuls, ce qui donne directement α et β, en accord avec les résultats précédents.

Il semble que la direction de passage du courant, imposée par la définition de l'élément résistant, constitue un axe principal d'une anisotropie des variations relatives de résistance.

Nous avons par ailleurs contrôlé ces résultats, en mesurant dR/R pour une lame support allongée, dont on compensait la déformation transversale, de façon à avoir α et β indépendamment l'un de l'autre.

Évolution de α et β avec l'épaisseur. — Les essais effectués sous diverses épaisseurs permettent de tracer la courbe (*fig.* 2) représentant l'évolution de α et β avec l'épaisseur de la lame (e/ρ).

Des études identiques ont été réalisées avec l'antimoine et l'étain.

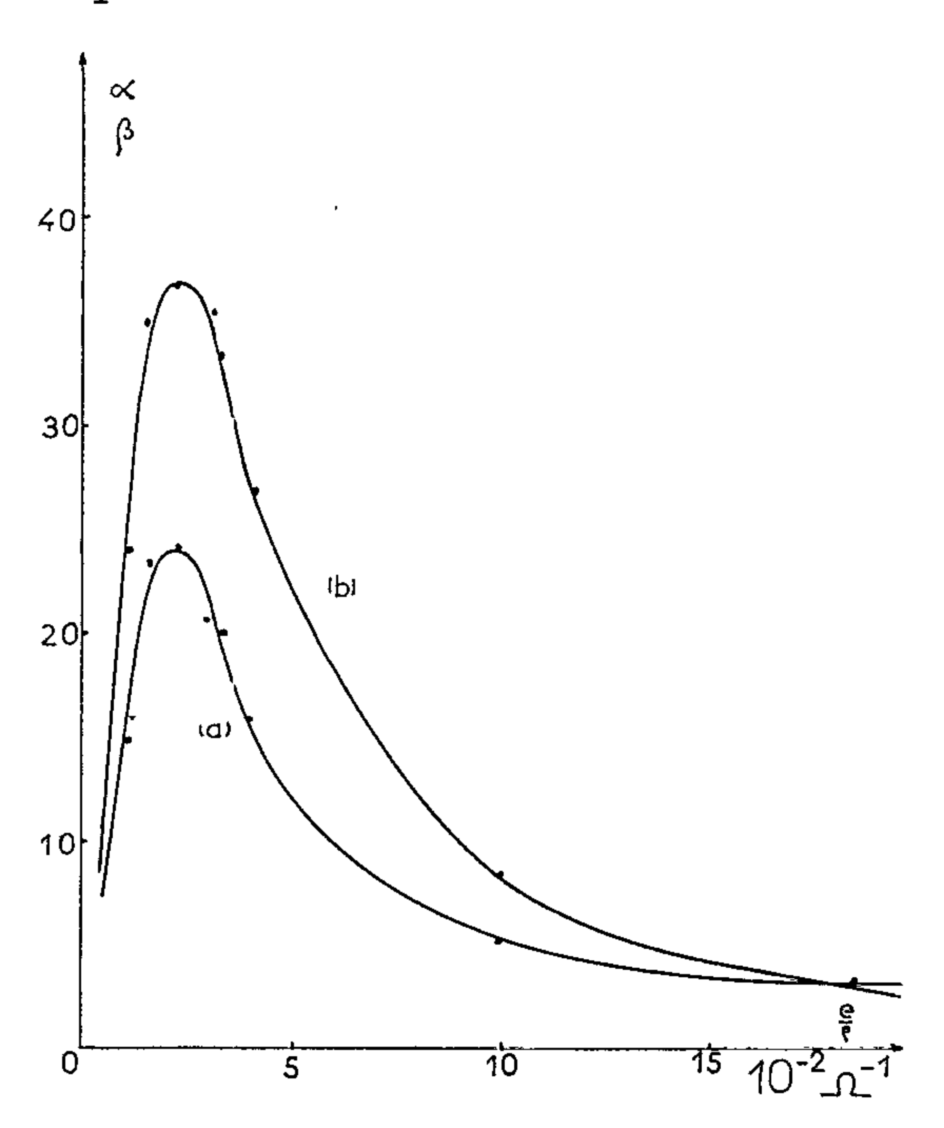


Fig. 2. — Variation de α, β en fonction de l'épaisseur.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(¹) GUK, *Fiz. Tverdogo Tela Sbornick*, 1959, Suppl. II, p. 99-103.
(²) P. THUREAU, B. LEMIÈRE et A. COLOMBANI, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1618.
(³) B. LANIEPCE, A. COLOMBANI et P. THUREAU, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1919.
(⁴) P. THUREAU, *Reprint of the symposium of the electric and magnetic properties of thin metallic layers*, 1961, p. 386-393.

(*Laboratoire de Physique expérimentale, Faculté des Sciences de Caen.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Diffraction d'une onde plane monochromatique par un réseau périodique infiniment conducteur.* Note (*) de M. **Roger Petit**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'étude de la répartition de l'énergie diffractée entre les ondes des différents ordres a été effectuée sur l'ordinateur I. B. M. 7090 par deux méthodes, dont nous rappelons le principe et dont nous essayons de définir le domaine d'utilisation.

1. Mise en équation. — Le réseau, de période d, est un cylindre $\mathcal{R}$ de génératrices parallèles à Oz; sa directrice est la courbe $z = 0$, $y = f(x)$.

1.1. *Le champ électrique* E *est parallèle aux sillons* $(\vec{E}_{z})$. — Raisonnons sur la composante E_z. Si i représente l'angle d'incidence et

$$E^i = \exp\left[j\frac{2\pi}{\lambda}(x\sin i - y\cos i)\right]$$

l'amplitude complexe associée à l'onde incidente, l'amplitude E^d associée au champ diffracté est de la forme

$$(1)\qquad E^d = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} B_n \exp\left[j\frac{2\pi}{\lambda}(x\sin\theta_n + y\cos\theta_n)\right] = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} B_n E_n(x, y),$$

avec

$$\sin\theta_n = n\frac{\lambda}{d} + \sin i \qquad \text{et} \qquad \cos\theta_n = \sqrt{1 - \sin^2\theta_n}$$

$E_n(x, y)$ représente une « onde évanescente » si $\cos\theta_n$ est imaginaire. La condition aux limites ($E^i + E^d = 0$ sur $\mathcal{R}$) s'écrit, après quelques transformations

$$(2)\qquad -\exp\left[-j\frac{2\pi}{\lambda}f(x)\cos i\right] = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} B_n \exp\left[j\frac{2\pi}{\lambda}\left(\frac{xn\lambda}{d} + f(x)\cos\theta_n\right)\right]$$

$$= \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} B_n \mathcal{E}_n(x).$$

1.2. *Le champ magnétique* $\vec{H}$ *est parallèle aux sillons* $(\vec{H}_{z})$. — Raisonnons sur la composante H_z. Si

$$H^i = \exp\left[j\frac{2\pi}{\lambda}(x\sin i - y\cos i)\right]$$

est le champ incident, cherchons le champ diffracté sous la forme

$$(3)\qquad H^d = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} F_n \exp\left[j\frac{2\pi}{\lambda}(x\sin\theta_n + y\cos\theta_n)\right] = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} F_n H_n(x, y).$$

La condition aux limites est alors l'annulation de la dérivée normale du champ total $H = H^i + H^d$ sur $\mathcal{R}$. On pourra se reporter à (1) pour voir la forme de la relation (4) ainsi obtenue ou pour justifier (1) et (3).

1.3. *Conclusion.* — Quel que soit le cas envisagé (1.1 ou 1.2) nous arrivons au problème suivant [(2) ou (4)] :

$g(x)$ étant une fonction de période d, $\psi_{-\infty}, \ldots, \psi_0, \ldots, \psi_{+\infty}$ un système infini de fonctions de même période, déterminer les coefficients α_n tels que :

$$g(x) = \sum_n \alpha_n \psi_n(x). \tag{5}$$

Toutes ces fonctions sont des éléments de l'espace $\mathcal{C}$ des fonctions généralement continues et de période d, pour lequel nous définissons :

a. un produit scalaire $(f, g) = \int f \bar{g}\, dx$ sur une période;

b. une norme $\mathcal{N}(f) = (f, f) = \int f \bar{f}\, dx$ sur une période.

On notera que dans (5), $\mathcal{N}(g) = 1$.

2. Emploi des séries de Fourier. — Nous avons fait, indépendamment de P. Bousquet ([2]), une tentative pour généraliser la méthode de G. W. Stroke ([3]).

$\mathcal{C}$ est rapporté à la base orthonormée

$$e_q = \exp\left(j\frac{2\pi}{\lambda} q x\right) \qquad (q = -\infty, \ldots, +\infty).$$

En projetant (5) sur le $q^{\text{ième}}$ vecteur de base, nous obtenons une infinité d'équations (correspondant aux différentes valeurs de q) pour déterminer une infinité d'inconnues (les coefficients α_n)

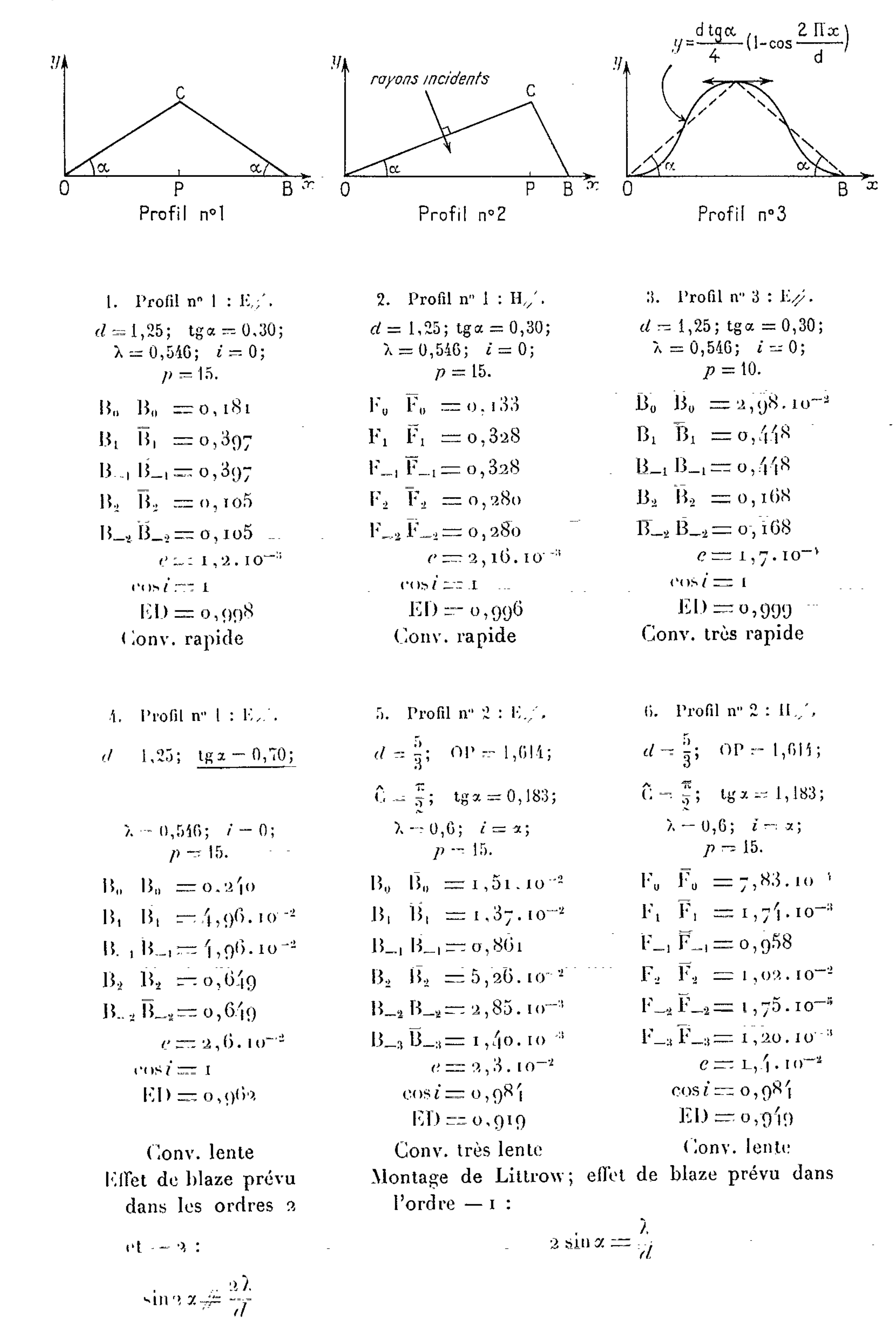
$$\left(g, \exp\left(-j\frac{2\pi}{d} q x\right)\right) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \alpha_n \left(\psi_n, \exp\left(-j\frac{2\pi q x}{d}\right)\right) = \sum_n \alpha_n a_{nq}.$$

L'ordinateur, après avoir calculé les a_{nq} de la matrice carrée associée à ce système, résout des systèmes tronqués de rang de plus en plus élevé ([3]). Soit α_n^p la valeur approchée de α_n, obtenue à partir d'un système de rang p. La méthode est utilisable, si la suite des α_n^p converge rapidement : n étant fixé, il faut que α_n^p se stabilise à partir d'une valeur de p compatible avec les possibilités actuelles de calcul. On trouvera dans ([1]) les résultats obtenus en incidence normale sur le profil n° 1 avec $\lambda = 0{,}546$ et $d = 1{,}25$. Si de faibles valeurs de α ($\operatorname{tg} \alpha < 0{,}3$) entraînent la convergence espérée, des valeurs plus élevées conduisent à l'échec.

Les difficultés rencontrées paraissent être liées à la résolution de systèmes de rang élevé et « très mal conditionnés » ([4]).

3. Emploi d'une base orthonormée obtenue par le procédé de Schmidt. — Cette méthode classique décrite en annexe dans ([1]) est mieux adaptée au travail sur machine électronique. A partir des ψ_n on construit un système orthonormé de fonctions χ_n sur lesquelles on décompose $g(x)$

$$g(x) = \sum_n C_n \chi_n, \qquad \text{avec} \quad C_n = (g, \chi).$$



1. Profil n° 1 : $E_{/\!/}$.

$d = 1{,}25$; $\mathrm{tg}\,\alpha = 0{,}30$;
$\lambda = 0{,}546$; $i = 0$;
$p = 15$.

$B_0\,\overline{B}_0 = 0{,}181$
$B_1\,\overline{B}_1 = 0{,}397$
$B_{-1}\,\overline{B}_{-1} = 0{,}397$
$B_2\,\overline{B}_2 = 0{,}105$
$B_{-2}\,\overline{B}_{-2} = 0{,}105$
$e = 1{,}2.10^{-3}$
$\cos i = 1$
$\mathrm{ED} = 0{,}998$
Conv. rapide

2. Profil n° 1 : $H_{/\!/}$.

$d = 1{,}25$; $\mathrm{tg}\,\alpha = 0{,}30$;
$\lambda = 0{,}546$; $i = 0$;
$p = 15$.

$F_0\,\overline{F}_0 = 0{,}133$
$F_1\,\overline{F}_1 = 0{,}328$
$F_{-1}\,\overline{F}_{-1} = 0{,}328$
$F_2\,\overline{F}_2 = 0{,}280$
$F_{-2}\,\overline{F}_{-2} = 0{,}280$
$e = 2{,}16.10^{-3}$
$\cos i = 1$
$\mathrm{ED} = 0{,}996$
Conv. rapide

3. Profil n° 3 : $E_{/\!/}$.

$d = 1{,}25$; $\mathrm{tg}\,\alpha = 0{,}30$;
$\lambda = 0{,}546$; $i = 0$;
$p = 10$.

$B_0\,\overline{B}_0 = 2{,}98.10^{-2}$
$B_1\,\overline{B}_1 = 0{,}448$
$B_{-1}\,\overline{B}_{-1} = 0{,}448$
$B_2\,\overline{B}_2 = 0{,}168$
$B_{-2}\,\overline{B}_{-2} = 0{,}168$
$e = 1{,}7.10^{-4}$
$\cos i = 1$
$\mathrm{ED} = 0{,}999$
Conv. très rapide

4. Profil n° 1 : $E_{/\!/}$.

$d = 1{,}25$; $\underline{\mathrm{tg}\,\alpha = 0{,}70}$;
$\lambda = 0{,}546$; $i = 0$;
$p = 15$.

$B_0\,\overline{B}_0 = 0{,}240$
$B_1\,\overline{B}_1 = 4{,}96.10^{-2}$
$B_{-1}\,\overline{B}_{-1} = 4{,}96.10^{-2}$
$B_2\,\overline{B}_2 = 0{,}649$
$B_{-2}\,\overline{B}_{-2} = 0{,}649$
$e = 2{,}6.10^{-2}$
$\cos i = 1$
$\mathrm{ED} = 0{,}962$

Conv. lente
Effet de blaze prévu dans les ordres 2 et -2 :

$$\sin 2\alpha \neq \frac{2\lambda}{d}$$

5. Profil n° 2 : $E_{/\!/}$.

$d = \frac{5}{3}$; $\mathrm{OP} = 1{,}614$;
$\hat{C} = \frac{\pi}{2}$; $\mathrm{tg}\,\alpha = 0{,}183$;
$\lambda = 0{,}6$; $i = \alpha$;
$p = 15$.

$B_0\,\overline{B}_0 = 1{,}51.10^{-2}$
$B_1\,\overline{B}_1 = 1{,}37.10^{-2}$
$B_{-1}\,\overline{B}_{-1} = 0{,}861$
$B_2\,\overline{B}_2 = 5{,}26.10^{-2}$
$B_{-2}\,\overline{B}_{-2} = 2{,}85.10^{-3}$
$B_{-3}\,\overline{B}_{-3} = 1{,}40.10^{-3}$
$e = 2{,}3.10^{-2}$
$\cos i = 0{,}984$
$\mathrm{ED} = 0{,}919$
Conv. très lente

6. Profil n° 2 : $H_{/\!/}$.

$d = \frac{5}{3}$; $\mathrm{OP} = 1{,}614$;
$\hat{C} = \frac{\pi}{2}$; $\mathrm{tg}\,\alpha = 1{,}183$;
$\lambda = 0{,}6$; $i = \alpha$;
$p = 15$.

$F_0\,\overline{F}_0 = 7{,}83.10^{-3}$
$F_1\,\overline{F}_1 = 1{,}74.10^{-3}$
$F_{-1}\,\overline{F}_{-1} = 0{,}958$
$F_2\,\overline{F}_2 = 1{,}02.10^{-2}$
$F_{-2}\,\overline{F}_{-2} = 1{,}75.10^{-5}$
$F_{-3}\,\overline{F}_{-3} = 1{,}20.10^{-3}$
$e = 1{,}4.10^{-2}$
$\cos i = 0{,}984$
$\mathrm{ED} = 0{,}949$
Conv. lente

Montage de Littrow; effet de blaze prévu dans l'ordre -1 :

$$2 \sin\alpha = \frac{\lambda}{d}$$

N. B. — Dans tout le tableau, ED désigne le premier membre de (7).

Si $g_p(x)$ désigne l'approximation de $g(x)$ obtenue en ne conservant que p composantes,

$$\delta^2 = \mathcal{N}(g - g_p) = \mathcal{N}(g) - \sum_{i=1}^{i=p} C_i \overline{C}_i = 1 - \sum_{i=1}^{i=p} C_i \overline{C}_i. \tag{6}$$

Deux résultats méritent notre attention : *a. les* C_i *de l'approximation à* $p+1$ *termes sont ceux de l'approximation à* p *termes augmentés d'une nouvelle composante; b.* (6) *permet d'évaluer l'approximation.*

Le retour aux α_n (indispensable pour le physicien) implique la résolution d'un système linéaire à *matrice triangulaire*, ce qui simplifie le calcul numérique. Ce procédé a déjà été utilisé par W. C. Meecham en 1956 dans un cas particulier et sur un ordinateur moins puissant. Ce sont les résultats obtenus ([5]) qui nous ont encouragé à réaliser deux programmes $\left(\vec{E}_{/\!/} \text{ et } H_{/\!/}\right)$ pour I. B. M. 7090 permettant de traiter des profils quelconques. Notons, avec W. C. Meecham, que les B_n ou F_n doivent vérifier les relations énergétiques

$$\sum B_n \overline{B}_n \cos\theta_n = \cos i \quad \text{ou} \quad \sum F_n \overline{F}_n \cos\theta_n = \cos i. \tag{7}$$

(étendue aux ordres non « évanescents ») (étendue aux ordres non « évanescents »)

Les nombreux « tests de calcul », que nous avons déjà effectués, sont satisfaisants : $e = \delta^2/d$ décroît régulièrement avec p tandis que α_n^p se stabilise plus ou moins rapidement. Bien entendu, la « vitesse de convergence » diminue, quand le nombre d'ondes planes diffractées ou la profondeur des sillons augmentent. Le tableau ci-joint reproduit quelques résultats en se limitant aux ondes planes. On constate (exemple 4) que de réels progrès ont été réalisés par rapport à la première méthode utilisée. Nous sommes désormais capables d'étudier, dans un grand nombre de cas pratiques, l'influence du profil (exemples 1 et 3) et de la polarisation (exemples 1 et 2 ou 5 et 6). Enfin, « l'effet de blaze » qui est nettement mis en évidence (exemples 4, 5, 6) peut être étudié quantitativement.

(*) Séance du 16 septembre 1963.

([1]) R. PETIT, *Rev. Optique*, 42, 1963, p. 263-281.

([2]) P. BOUSQUET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3422.

([3]) G. W. STROKE, *Rev. Optique*, 39, 1960, p. 350-395.

([4]) L. DERWIDUE, *Introduction à l'algèbre supérieure et au calcul numérique algébrique*, Masson, Paris, 1957, p. 89-90.

([5]) W. C. MEECHAM, *J. Appl. Phys.*, 27, 1956, p. 361.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Mesures sur le spectre de rotation du chlorure de sulfuryle.* Note (*) de M. **Cherif Abbar**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'auteur donne quelques raies de rotation de SO_2Cl_2 qu'il a mesurées. Une tentative d'identification donne la constante de rotation $(A - C) = 2185$ MHz et le paramètre d'asymétrie $\varkappa = -0{,}673$.

L'étude du chlorure de sulfuryle par la diffraction électronique a conduit K. J. Palmer [1] à admettre pour cette molécule une structure à symétrie C_{2v} suivant la figure ci-contre. Il donne

$$S - O = 1{,}43 \pm 0{,}02\ \text{Å} \qquad S - Cl = 1{,}99\ \text{Å} \pm 0{,}02\ \text{Å};$$
$$\widehat{OSO} = 119°4 \pm 10°; \qquad \widehat{ClOCl} = 111 \pm 10°.$$

Le spectre infrarouge entre 400 et 5000 cm^{-1} [2] semble confirmer cette hypothèse. Compte tenu de cette symétrie et des moments d'inertie, calculés à partir des paramètres ci-dessus, la molécule doit présenter un spectre de rotation accessible à notre appareillage. En fait nous avons repéré plus d'une centaine de raies de rotation de SO_2Cl_2.

Le spectromètre couvrant les gammes de 15 à 21,5, de 22 à 25 et de 27 à 36 GHz est à « modulation Stark ». Nous avons utilisé une cellule spécialement traitée pour éviter la décomposition de la vapeur de SO_2Cl_2. La mesure des fréquences est faite par battement entre la fréquence de la raie et celle d'un générateur de fréquence variable et contrôlée, pendant la mesure même, par comparaison aux harmoniques d'un étalon de fréquence 5 MHz, précis et stable à 10^{-6}; de sorte que la précision n'est limitée que par la largeur des raies.

Le spectre est particulièrement riche en comparaison des spectres habituellement rencontrés en « spectroscopie hertzienne ». L'identification en est difficile. Nous l'avons tentée à partir de l'énergie d'un rotateur asymétrique supposé rigide. Dans l'état de rotation J, K_{-1}, K_1 cette énergie est donnée par

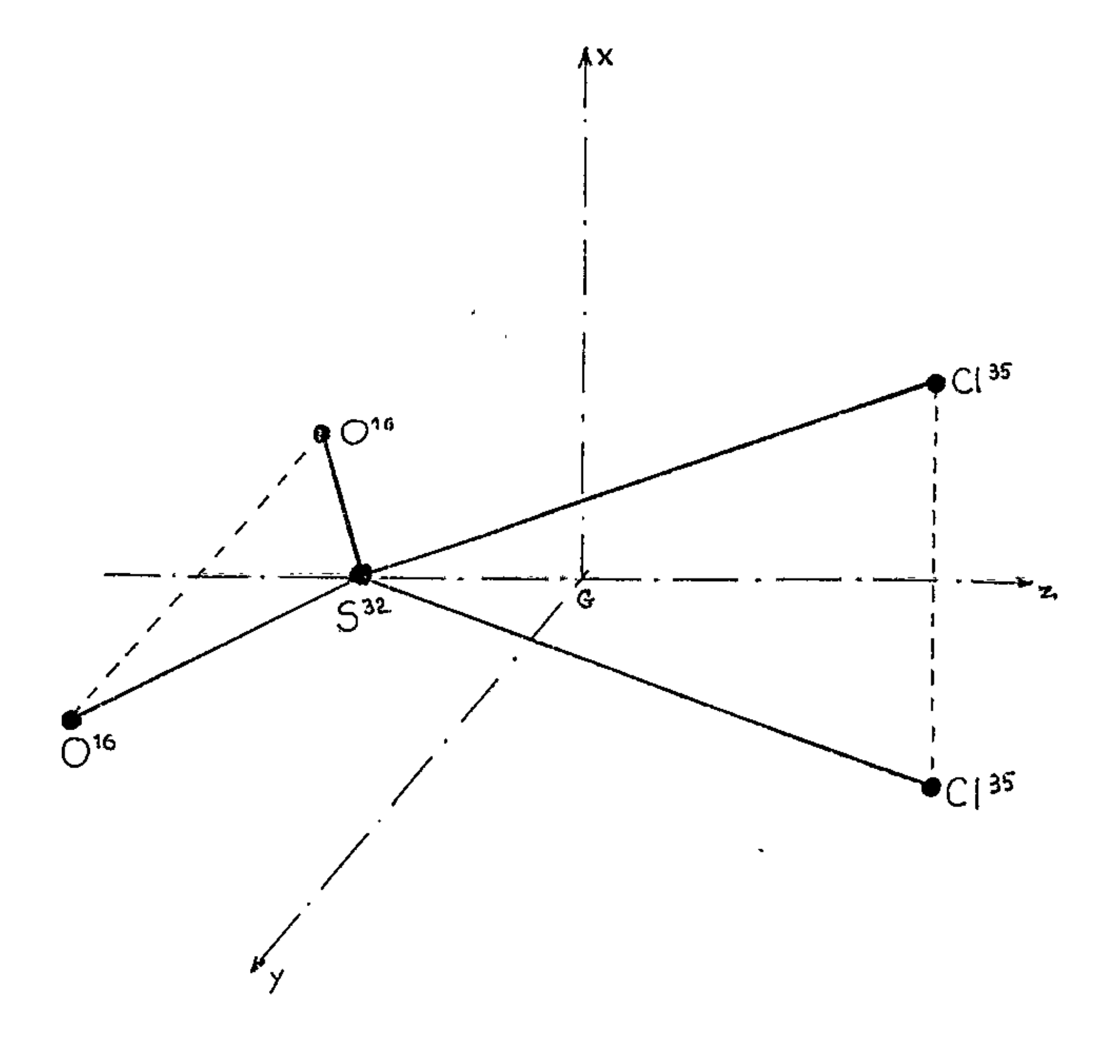
$$W = \frac{A + C}{2} J(J + 1) + \frac{A - C}{2} E^{\varkappa}_{J_{K_{-1}K_1}}, \quad \text{où} \quad (A + C) = 5\,940\ \text{MHz} \pm 15\,\%;$$
$$(A - C) = 2\,166\ \text{MHz} \pm 18\,\% \qquad \text{et} \qquad \varkappa = -0{,}740 \pm 30\,\%,$$

calculés à partir des paramètres de structure ci-dessus. Les valeurs propres $E^{\varkappa}_{J_{K_{-1}K_1}}$ utilisées sont celles données par C. H. Townes et A. L. Schawlow [3].

Comme en dépit de l'imprécision sur les paramètres de structure le moment dipolaire électrique se situe sur l'axe principal d'inertie intermédiaire, les transitions sont du type Q^b, P^b et R^b. L'imprécision sur chaque transition entre deux niveaux ainsi calculés couvre un domaine

de plusieurs centaines de mégahertz, et dans de tels intervalles plusieurs raies sont malheureusement repérées.

En faisant varier les valeurs de (A — C) et $\varkappa$ dans les limites données plus haut, nous avons cherché un couple de valeurs de ces paramètres qui rend le mieux compte des transitions $Q^{\prime\prime}$ qui tombent dans le domaine exploré. Nous donnons les résultats dans le tableau ci-dessous, où les fréquences des transitions identifiées sont calculées avec (A — C) = 2 185 MHz et $\varkappa = -0{,}673$. Les écarts Δf seraient dus d'une part à la distorsion centrifuge dont nous n'avons pas tenu compte et d'autre part à l'imprécision sur les valeurs $E^{\varkappa}_{J_{K_{-1}K_1}}$ calculées par interpolation linéaire entre $E^{-0,67}_{J_{K_{-1}K_1}}$ et $^{-0,68}_{J_{K_{-1}K_1}}$.



En tout cas nous ne pensons pas que ces écarts soient dus en partie à l'énergie de couplage quadrupolaire des ^{35}Cl. En effet suivant C. W. Robinson et C. D. Cornwell (4) :

$$H_Q = \sum_{\alpha=1}^{2} \left\{ \frac{eQ_\alpha \left\langle \dfrac{\partial^2 V}{\partial z_\alpha^2} \right\rangle_m}{2J(J-1)I_\alpha(2I_\alpha-1)} \right\} \left\{ 3(\mathbf{I}_\alpha . \mathbf{J}) + \frac{3}{2}(\mathbf{I}_\alpha . \mathbf{J})^2 - \mathbf{I}_\alpha^2 . \mathbf{J}^2 \right\}$$

a pour valeurs propres dans la représentation I_1 I_2 $IJFM_F$, puisque $I_1 \equiv I_2$:

$$\Delta W_{IJF} = \frac{1}{2}\left[eQ_1 \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial z_1^2} \right\rangle_m \pm eQ_2 \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial z_2^2} \right\rangle_m \right] \lambda_{IJF}.$$

De plus si la symétrie C_{2v}, sur laquelle sont basées toutes les considérations précédentes, est effective, ΔW_{IJF} se réduit à

$$eQ_{^{35}Cl} \left\langle \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right\rangle_m \lambda_{IJF}.$$

TABLEAU I.

Transitions $J_{K_{-1}K_1} \rightarrow J'_{K'_{-1}K'_1}$.	f_1 calculée (MHz).	f_2 mesurée (MHz).	Δf.
		33 994,35 ± 0,2	
		33 976,65 ± 0,2	
$9_{82} \cdot 9_{91}$	33 952	33 958,85 ± 0,2	− 6,67
		33 942,90 ± 0,5	
		33 934,65 ± 0,2	
$10_{82} \cdot 10_{91}$	33 925	33 928,21 ± 0,2	− 3,21
		33 919,96 (*)	
		33 906,00 ± 0,5	
		33 895,40 (*)	
$11_{84} \cdot 11_{93}$	33 889	33 888,59 ± 0,05	+ 0,4
		33 877,91 (*)	
		33 868,9 (*)	
		33 861,33 (*)	
		33 859,41 (*)	
$12_{84} \cdot 12_{93}$	33 842	33 838,26 ± 0,2	+ 3,7
		29 971,48 ± 0,3	
$8_{71} \cdot 8_{80}$	29 954	29 945,55 ± 0,3	+ 9,1
$9_{73} \cdot 9_{82}$	29 925,8	29 930,25 ± 0,3	− 5
$10_{73} \cdot 10_{82}$	29 886	29 904,50 ± 0,3	+18
$12_{75} \cdot 12_{84}$	29 863	29 860,15 ± 0,3	+ 3
$11_{75} \cdot 11_{84}$	29 822	29 814,04 ± 0,3	+ 8
		21 211,49 ± 0,2	
$12_{57} \cdot 12_{66}$	21 193	21 195,94 ± 0,2	− 2,95
		19 343,21 ± 0,2	
		19 275,90 ± 0,2	
		19 265,10 ± 0,2	
		19 257,10 ± 0,2	
		19 245,30 ± 0,5	
$12_{0,12} \cdot 12_{1,11}$	19 235	19 241,28 ± 0,2	− 6,28
		19 187,75 ± 0,2	
		19 114,88 ± 0,2	
		19 110,00 ± 0,2	
		18 012,88 ± 0,1	
$5_{42} \cdot 5_{51}$	17 959	17 961,70 ± 0,2	− 2,70
		17 931,70 ± 0,2	
		17 927,08 ± 0,2	
$6_{42} \cdot 6_{51}$	17 913	17 906,35 ± 0,2	+ 6,65
		17 901,16 ± 0,5	
		17 887,20 ± 0,2	
$7_{44} \cdot 7_{53}$	17 870	17 868,72 ± 0,2	+ 1,28
		17 843,91 ± 0,2	
$9_{46} \cdot 9_{55}$	17 731	17 741,94 ± 0,2	− 10,94
$11_{48} \cdot 11_{57}$	17 679	17 681 (**)	− 2
$8_{44} \cdot 8_{53}$	17 676	17 679 (**)	− 3
$11_{1,11} \cdot 11_{2,10}$	17 665	17 671,56 ± 0,2	− 6,56
$10_{46} \cdot 10_{55}$	17 033	17 040,30 ± 0,2	−07,3
$12_{48} \cdot 12_{57}$	15 635	15 627,55 ± 0,2	+ 7,45

(*) Mesures peu précises parce que les raies sont faibles.
(**) Mesures peu précises par manque de résolution entre deux raies voisines.

Or $\lambda_{IJF} = 0$ pour les sous-niveaux $|2, J_{K_{-1}K_1}, F\rangle$, où $F = J + 2$, $J + 1$, $J - 1$, $J - 2$; et comme les transitions les plus importantes [1] se produisent justement entre ces sous niveaux non perturbés, nous n'avons pas à tenir compte de l'énergie quadrupolaire dans le calcul des transitions du tableau I.

Quant aux transitions entre sous-niveaux perturbés,

$$|2, J_{K_{-1}K_1}, F = J\rangle \rightarrow |2, J_{K'_{-1}K'_1}, F = J\rangle \quad \text{et} \quad |0, J_{K_{-1}K_1}, F = J\rangle \rightarrow |0, J_{K'_{-1}K'_1}, F = J\rangle$$

elles devraient être visibles, tout au moins pour les raies fortes. Cependant la densité du spectre entraîne de grandes difficultés pour la résolution de ces structures hyperfines dont nous pensons avoir repéré certaines.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

[1] K. J. Palmer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2360.

[2] E. M. Dowell et R. Lagemann, *J. Chem. Phys.*, 22, n° 7, 1954, p. 1193.

[3] C. H. Townes et A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy*, App. IV, Mc Graw Hill Book Company, 1955, p. 527.

[4] G. Wilse Robinson et C. D. Cornwell, *J. Chem. Phys.*, 21, n° 9, 1953, p. 1436.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,*
Département de Physique, Faculté des Sciences de Lille).

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Absorption et pouvoir réflecteur de couches minces de cadmium, non exposées à l'air, dans l'ultraviolet et l'ultraviolet à vide.* Note de Mme **Sonja Robin-Kandare**, MM. **Jean Robin**, **Sacha Kandare** et **Smiljan Jerič**, présentée par M. Jean Lecomte.

On étudie l'absorption et le pouvoir réflecteur de couches minces de cadmium et la variation de ces deux propriétés avec l'épaisseur des couches. On essaie d'interpréter la courbe d'absorption en délimitant le domaine des transitions optiques et des transitions internes et on attribue la perte caractéristique observée à 10 eV aux oscillations du plasma dans le métal.

Une Note précédente [1] contient nos résultats de mesures d'absorption, obtenus avec des couches minces de cadmium exposées à l'air entre la préparation et l'étude optique. Les couches ayant pu être altérées par oxydation et adsorption de gaz, nous avons construit un dispositif d'évaporation permettant de préparer les couches directement dans le dispositif de mesures optiques. Nos mesures d'absorption s'étendent de 2,5 à 13 eV et se complètent par des mesures de pouvoir réflecteur, sous une incidence de 6°30′, entre 4 et 13 eV.

Les couches ont été préparées par le procédé déjà décrit [1]. Suivant le domaine spectral étudié, nous avons utilisé comme supports des plaquettes en verre pyrex, en quartz ou en fluorure de calcium, sauf pour les longueurs d'onde inférieures à 1300 Å, pour lesquelles les couches étaient évaporées sur des films de collodion déposés sur des grilles en cuivre. L'argent servait de métal sensibilisateur, avec un recouvrement de l'ordre de 0,1. La vitesse de formation des couches de cadmium était de 200 à 300 Å/mn. Comme pour les expériences antérieures, nous avons laissé les couches se stabiliser pendant 30 mn avant de commencer les mesures optiques.

La courbe A (*fig.* 1), représente la variation du coefficient d'absorption k en fonction de l'énergie pour une couche dont l'épaisseur est voisine de 300 Å [$k = 2,3\,(\varepsilon/e)$, ε étant la densité optique de la couche et e son épaisseur]. En partant des faibles énergies, le coefficient d'absorption décroît rapidement jusqu'à environ 4 eV, puis présente, entre 4 et 5 eV, un large épaulement dont l'existence était déjà perceptible sur la courbe relative aux couches exposées à l'air [1]. Ensuite k diminue assez régulièrement jusque vers 10,1 eV, où il passe par un minimum très prononcé, puis croît rapidement au-delà de cette valeur, surtout vers 10,4 eV.

La mesure simultanée de la transmission et du pouvoir réflecteur des couches minces nous a permis de tenir compte, dans le calcul du coefficient d'absorption, de la différence entre les pertes par réflexion sur la couche et sur son support; la courbe B (*fig.* 1) représente le coefficient d'absorption de la même couche que précédemment, compte tenu de cette correction. Les courbes B, C et D de la figure 1 montrent comment le coefficient d'absorption k, corrigé pour les pertes par réflexion, varie en fonction

de l'épaisseur *e* des couches. La courbe C est relative à des couches présentant une épaisseur voisine de 160 Å; la courbe B donne la forme des courbes du coefficient d'absorption de couches dont l'épaisseur est comprise entre 250 et 300 Å; la courbe D donne l'allure des courbes du coefficient d'absorption obtenues avec des couches dont l'épaisseur est voisine de 400 Å. On constate que le coefficient d'absorption croît avec l'épaisseur et, qu'en même temps, la forme de la courbe se modifie dans le domaine des faibles énergies.

Le pouvoir réflecteur des couches minces a été mesuré avec des couches évaporées sur fluorure de calcium ou sur verre pyrex. Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure 2; les courbes en trait plein (hormis les courbes E et F) se rapportent à des couches évaporées sur fluorure de

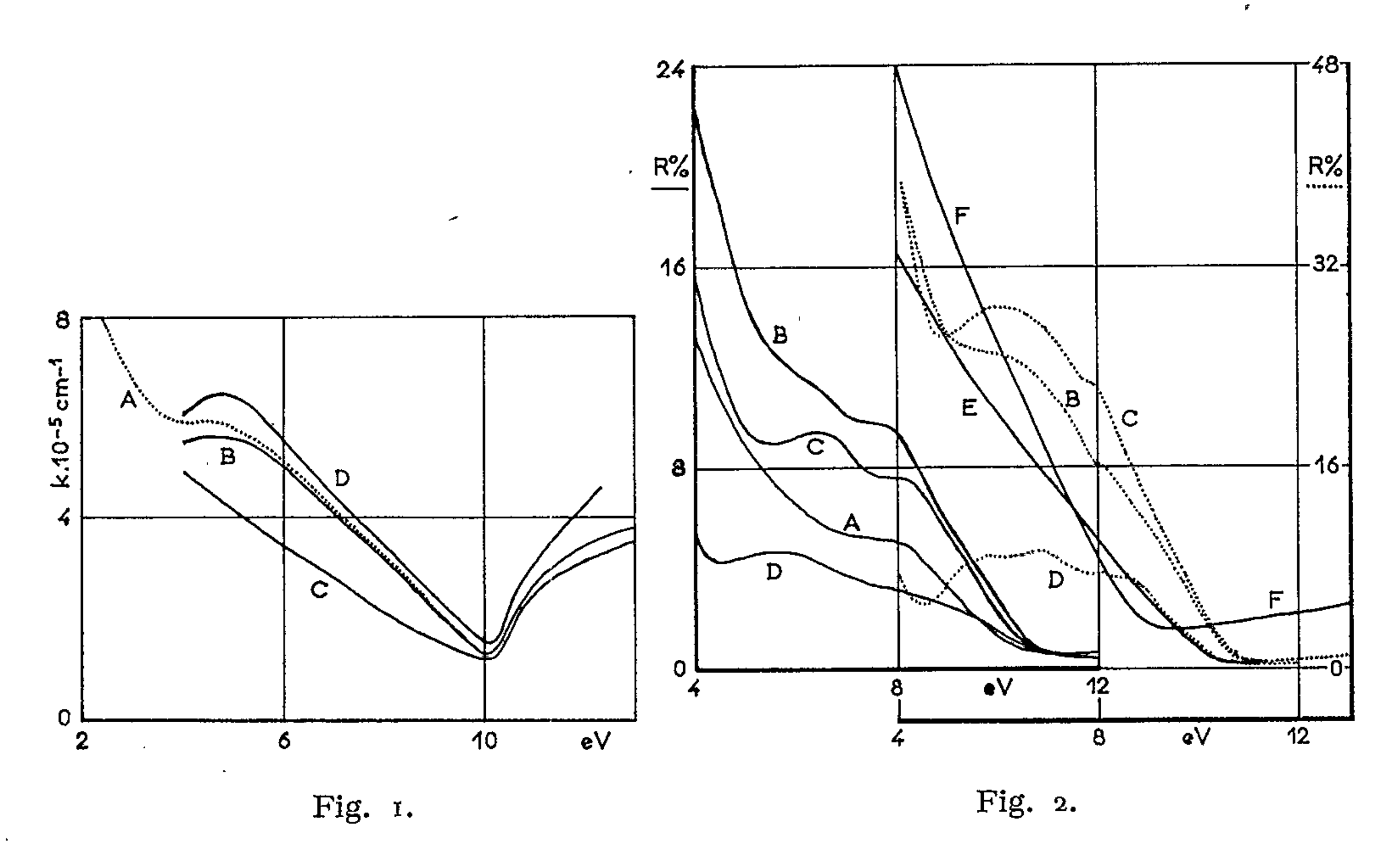


Fig. 1. Fig. 2.

calcium et les courbes en pointillé à des couches évaporées sur verre. Certes les pouvoirs réflecteurs, de couches d'épaisseurs voisines, peuvent varier notablement en valeur absolue, d'une couche à une autre, par suite de l'état plus ou moins diffusant de la surface, mais la forme des courbes est toujours la même. La courbe A est relative aux couches dont l'épaisseur est voisine de 160 Å; les courbes B donnent la forme des courbes obtenues avec des couches, dont l'épaisseur est comprise entre 200 et 300 Å; les courbes C donnent l'allure des courbes obtenues avec des couches dont l'épaisseur est comprise entre 330 et 400 Å; enfin, les courbes D se rapportent à des couches dont l'épaisseur est supérieure à 600 Å.

Toutes ces courbes présentent un palier plus ou moins marqué, entre 7,5 et 8 eV, suivi d'une baisse rapide de pouvoir réflecteur vers les grandes énergies jusque vers 10,4 eV. Au-delà de cette valeur, le pouvoir réflecteur reste généralement inférieur à 1 % jusqu'à la limite de nos mesures.

En dessous de 7,5 eV, la forme des courbes de pouvoir réflecteur est nettement fonction de l'épaisseur.

Le pouvoir réflecteur des couches évaporées sur le pyrex est environ deux fois plus élevé que celui des couches évaporées sur le fluorure de calcium mais la forme des courbes, se rapportant à des couches d'épaisseurs comparables, est à peu près la même.

Dans une étude de la structure de couches de cadmium, évaporées sur des supports non sensibilisés ([2]), il a été remarqué que la structure de la couche, observée par diffraction de rayons X, ne varie pas avec l'épaisseur; les couches seraient formées de cristaux hexagonaux, l'axe hexagonal étant perpendiculaire au support.

Dans les couches sensibilisées, les cristaux sont certainement plus petits que dans les couches non sensibilisées, mais l'orientation des cristaux demeure la même ([3]).

Lorsque l'épaisseur des couches croît, la grandeur des cristaux hexagonaux croît très probablement: la forme spécifique de la courbe d'absorption devrait donc devenir de plus en plus prononcée, ce que nous avons, en effet, observé.

Le pouvoir réflecteur des couches minces de cadmium, non exposées à l'air, se modifie lorsqu'on effectue une entrée d'air sur ces couches. Par exemple, la courbe F (*fig.* 2), représente, après une demi-heure d'exposition à l'air, le pouvoir réflecteur de la couche de cadmium évaporée sur verre et ayant servi à établir la courbe B (en pointillé). On observe généralement une disparition de la structure de la courbe de pouvoir réflecteur. Les couches d'épaisseurs relativement grandes présentent entre 4,5 et 5 eV, après exposition à l'air, un minimum de pouvoir réflecteur, tout comme les couches non exposées à l'air de même épaisseur, mais celui-ci est beaucoup moins prononcé.

Il est à remarquer que la forme de la courbe E se rapproche de celle de la courbe F de la même figure, qui représente le pouvoir réflecteur de monocristaux de cadmium ([4]), exposés à l'air pendant le polissage, c'est-à-dire avant les mesures optiques. Il est probable que la courbe de pouvoir réflecteur F des monocristaux serait plus typique du cadmium monocristallin, si les faces réfléchissantes pouvaient être préparées sans exposition à l'air.

Sabine ([5]) a effectué une étude du cadmium. Il trouve des pouvoirs réflecteurs plus élevés et une forme de la courbe de pouvoir réflecteur assez différente de la notre, mais ses couches ont été évaporées sur de fortes sous-couches de chrome, puis exposées à l'air avant les mesures optiques, ce qui rend les comparaisons difficiles.

Walker et coll. ([6]) ont mesuré, entre 8 et 22 eV, le pouvoir réflecteur de couches minces de cadmium non exposées à l'air; ils observent également une chute brusque de pouvoir réflecteur vers 10 eV.

A partir de la forme de notre courbe d'absorption, nous pouvons délimiter le domaine des transitions optiques; celui-ci s'étend depuis l'infrarouge jusque dans l'ultraviolet lointain, la limite se situant au voisinage de 10 eV. Ces transitions optiques correspondent à des transitions des électrons à l'intérieur de la bande de conduction, laquelle est constituée par deux bandes, qui se recouvrent partiellement et proviennent des niveaux atomiques $5\,s$ et $5\,p$ [7].

L'absorption, qui débute au-delà de 10,1 eV, vers les courtes longueurs d'onde, peut être attribuée à des transitions internes : comme la bande de conduction a un caractère mixte s, p, les transitions $4\,d \rightarrow 5\,s, p$ sont permises et correspondent aux rayons X mous $N_{4,5}$. La position du bord d'absorption, observée à 10,4 eV, s'accorderait en effet avec l'énergie des niveaux atomiques N_4 et N_5, signalés par Sandström [8] respectivement à des énergies de 11,0 et 10,4 eV.

Pradal et Gout [9] ont signalé l'existence d'une perte caractéristique des électrons dans le cadmium à 10 eV. Cette valeur étant très voisine du minimum d'absorption que nous avons trouvé à 10,1 eV, il résulte, de la théorie de Bohm et Pines [10], que la perte caractéristique signalée à 10 eV doit être reliée aux oscillations collectives des électrons dans le cadmium plutôt qu'à des transitions individuelles. D'ailleurs cette valeur de 10 eV est en assez bon accord avec l'énergie des oscillations du plasma, obtenue par le calcul en tenant compte de ce que le cadmium possède deux électrons de valence.

(1) S. JERIČ, J. ROBIN et S. ROBIN-KANDARE, *J. Phys. Rad.*, 23, 1962, p. 957.
(2) M. GANDAIS, *Rev. Opt.*, 40, 1961, p. 464.
(3) E. ZEHENDER, *Optik*, 7, 1950, p. 200.
(4) S. ROBIN-KANDARE, J. ROBIN et S. KANDARE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1605.
(5) G. B. SABINE, *Phys. Rev.*, 55, 1939, p. 1064.
(6) W. C. WALKER, O. P. RUSTGI et G. L. WEISSLER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 49, 1959, p. 471.
(7) B. NORDFORS, *Ark. Fysik*, 20, 1960, p. 25.
(8) A. E. SANDSTRÖM, *Hand. Phys.*, 30, 1957, p. 226.
(9) F. PRADAL et C. GOUT, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2534.
(10) D. BOHM et D. PINES, *Phys. Rev.*, 82, 1951, p. 625; 85, 1952, p. 338 et 92, 1953, p. 609.

(Laboratoire de Physique,
Faculté des Sciences, Dakar, République du Sénégal.)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Mesure des constantes élastiques du tellure.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Malgrange**, **Gérard Quentin** et **Jean-Marie Thuillier**, présentée par M. Maurice Ponte.

Le tellure a une structure trigonale, ce qui entraîne l'existence de six constantes élastiques indépendantes. Les mesures de Bridgman [1] ne permettent de déterminer que cinq d'entre elles. Nous avons donc été conduits à reprendre l'ensemble des mesures en utilisant la méthode des échos d'ondes ultrasonores. Remarquons que cette méthode permet de déterminer les coefficients c_{ij}, tandis que les mesures de compressibilité de Bridgman conduisent aux coefficients s_{ij} (seul s_{14} n'avait pas été mesuré).

La théorie de la propagation des ondes acoustiques dans un cristal est bien connue [2]. Le tableau I résume les polarisations et les directions de propagation utilisées.

TABLEAU I.

Direction de propagation.	Polarisation.	Constante correspondante.
100	Longitudinale	C_{11}
100	Transversale	C_{14}
010	»	$C_{11}-C_{12}$
001	Longitudinale	C_{33}
001	Transversale	C_{44}
011	»	C_{14}
011	Mixte	C_{13}

Résultats expérimentaux. — Les mesures effectuées à la température ordinaire, conduisent aux valeurs rassemblées dans le tableau II.

Les coefficients s_{ij} ont été obtenus par inversion de la matrice c_{ij}.

TABLEAU II.

	C_{11}.	C_{12}.	C_{13}.	C_{33}.	C_{44}.	C_{14}.
10^{11} C. G. S	3,28	0,86	2,50	7,22	3,14	± 1,23
	s_{11}.	s_{12}.	s_{13}.	s_{33}.	s_{44}.	s_{14}.
10^{-13} C. G. S	56,1	−13,6	−14,4	23,8	52,9	±26,9

La méthode expérimentale utilisée ne donne que la valeur absolue de C_{14} et de s_{14}.

TABLEAU III.

	Mesure de Bridgman.	Valeur tirée du tableau II.
$s_{11}+s_{12}+s_{13}$	+28,0	+28,1
$2s_{13}+s_{33}$	− 4,2	− 5,0
s_{33}	24,4	23,8
s_{13}	−12,2	− 14,4
s_{12}	− 6,85	−13,6
s_{33}	23,7	23,8
s_{44}	56,8	52,9
s_{44}	59,4	52,9

La précision sur les valeurs des coefficients c_{ij} est de 1 à 2 %. Ceci entraîne une erreur de l'ordre de 5 % sur les s_{ij}. La comparaison de nos résultats avec ceux de Bridgman (tableau III) montre que l'accord est bon, sauf pour le coefficient s_{12}. Bridgman a mesuré ce coefficient indépendamment des autres et sur un seul échantillon. Une erreur sur cette valeur ne se répercute donc pas sur les autres résultats.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(1) BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad. Arts and Sciences*, 60, 1925, p. 305.

(2) W. P. MASON, *Physical acoustics and Properties of Solids*, p. 368.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, 24, rue Lhomond, Paris, 5e.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Comportement plastique de l'uranium polycristallin entre* 20°C *et* — 196°C. Note (*) de MM. **André Lemogne**, **Jean Morin** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié par des essais de traction l'influence de la température entre 20°C et —196°C sur le comportement plastique de l'uranium polycristallin. La contrainte de rupture et l'allongement à la rupture décroissent quand on abaisse la température mais passent par un palier, lequel marque le passage d'une rupture intercristalline à transcristalline.

Des études précédentes ([1]) ont montré sur l'uranium une variation très sensible de la ductilité légèrement au-dessus de la température ambiante et au-dessous une fragilité prononcée dépendant peu de la pureté. Le but de ce travail, outre l'étude de la variation des propriétés mécaniques dans un domaine de températures où l'uranium est fragile, est de préciser l'évolution des caractères cristallins de la rupture en fonction de la grosseur du grain et de la température.

Nous avons utilisé deux uraniums, l'un de pureté nucléaire courante, l'autre plus pur d'origine électrolytique et refondu sous vide ([2]). Différentes tailles de grains s'échelonnant de 15 à 220 μ ont été obtenues par écrouissages variés (laminage et traction) et recuits exclusivement en α. Les dimensions utiles des éprouvettes sont de $14 \times 2 \times 0{,}7$ mm et la vitesse de traction de 0,90 %.10^{-2} s^{-1}.

Nos résultats sont rassemblés dans les figures 1, 2 et 3 où l'évolution de la contrainte de rupture (σ_R) et de l'allongement à la rupture (ε_R) est portée en fonction de la température. La décroissance de σ_R et de ε_R entre les deux températures extrêmes, dépend fortement de la taille du grain. Cependant, quel que soit ce facteur, l'augmentation rapide de ε_R au voisinage de la température ambiante, semble bien indiquer une tran-

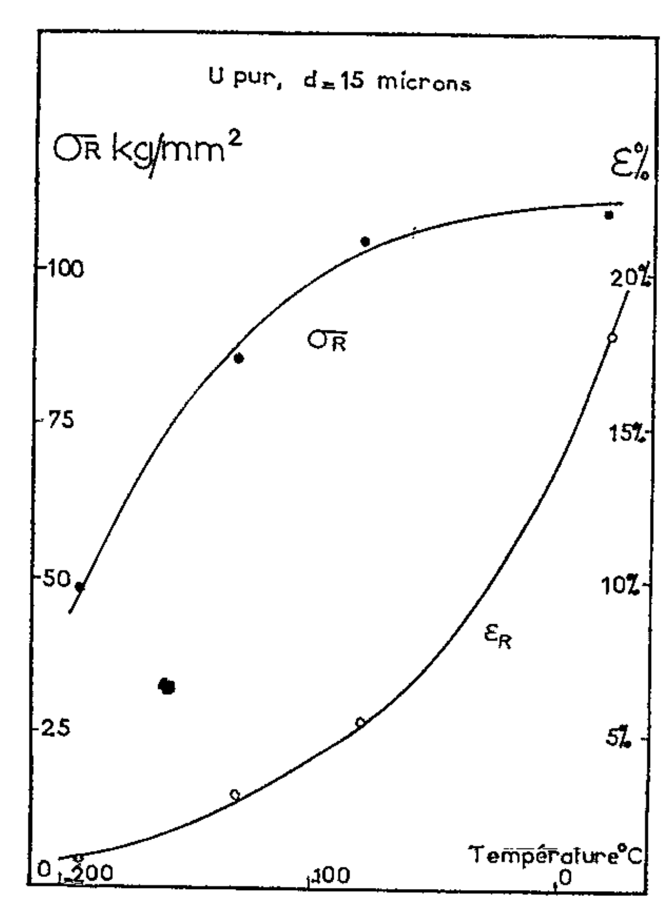


Fig. 1.

sition dans la ductilité; ceci est particulièrement sensible pour l'uranium pur de grain le plus fin, où l'on observe en outre un palier de σ_R (*fig.* 1). De plus, pour cette dernière taille de grain, les éprouvettes tractionnées à 20°C présentent avant de se rompre un début de striction, qui n'apparaît pas pour les tailles de grain supérieures.

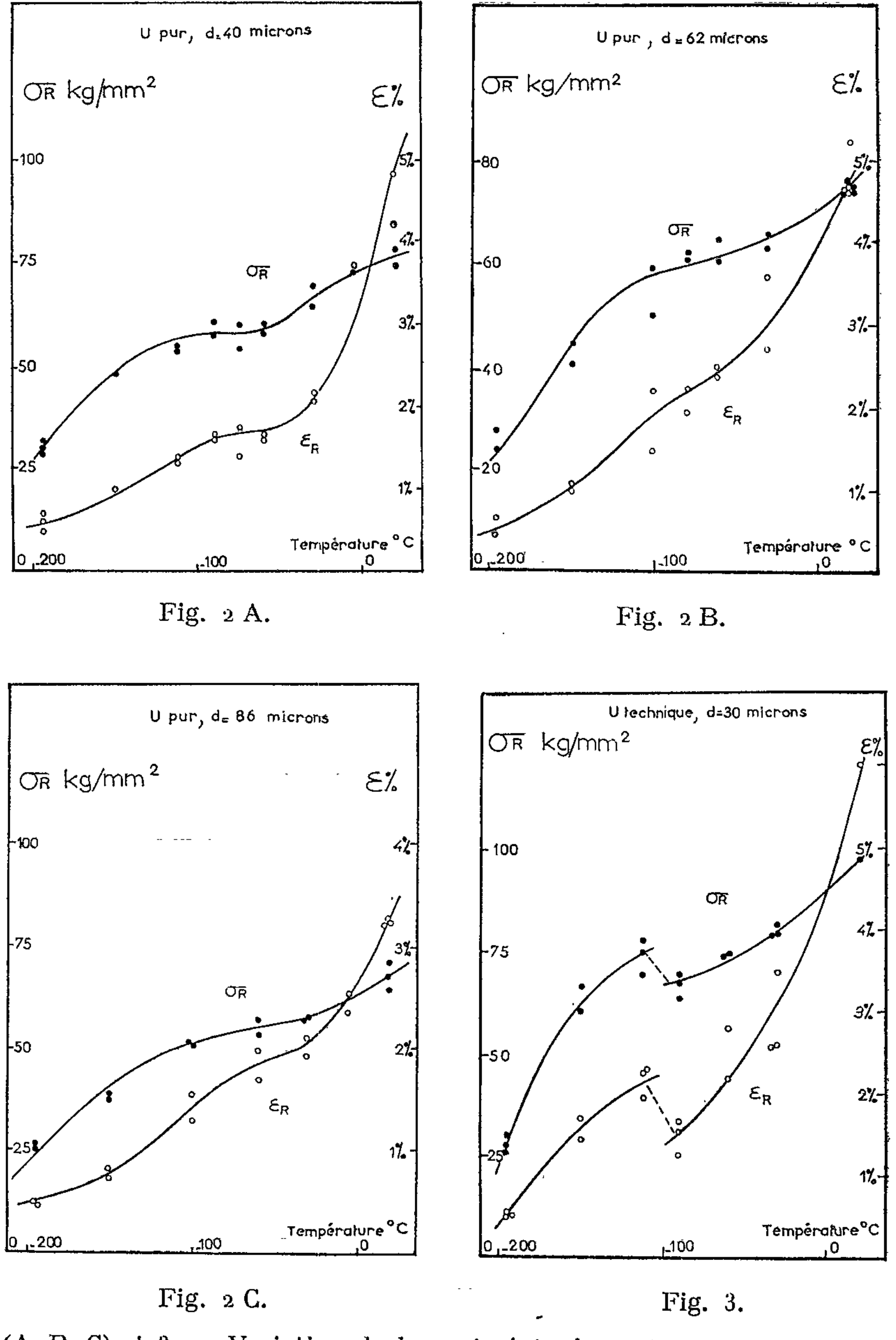


Fig. 2 A.

Fig. 2 B.

Fig. 2 C.

Fig. 3.

Fig. 1, 2 (A, B, C) et 3. — Variation de la contrainte de rupture σ_R et de l'allongement à la rupture ε_R en fonction de la température, pour des puretés et tailles de grain différentes (σ_R et ε_R sont des valeurs corrigées). Traitements utilisés : — $\rho = 15\ \mu$, laminage de 60 % à froid et recuit 2 h à 400°C; — $\rho = 30\ \mu$, laminage de 60 % à froid et recuit 15 h à 640°C; — $\rho = 40\ \mu$, *idem*; — $\rho = 62$ et $86\ \mu$, *idem* et laminage de 12 et 6 % respectivement et recuit 15 h à 640°C.

L'observation micrographique à tous les stades de la déformation, nous a permis de localiser pour les éprouvettes ayant trait aux figures 2 et 3 la présence d'une fissuration intergranulaire (*fig.* 4) bien avant que la rupture ne se produise, et ceci dès la température ambiante et jusqu'à des températures d'autant plus basses (— 100 à — 150°C) que le grain est plus fin. Ces fissures, dont l'étendue intéresse souvent trois à quatre grains adjacents, se produisent à 20°C dès les plus faibles déformations (1 à 1,5 %) pour les grains de 30 à 40 μ, quelle que soit la pureté.

La présence de la fissuration intergranulaire, compatible cependant avec la poursuite de la consolidation du métal, doit être due au mécanisme même



Fig. 4. Fig. 5.

Fig. 4. — Fissures intergranulaires produites par traction à — 80°C (G × 300).
Fig. 5. — Prolongement transgranulaire d'une fissure intergranulaire à — 113°C (G × 300).

de la déformation plastique, propre à l'uranium : anisotropie des propriétés mécaniques, petit nombre de systèmes de glissement actifs dans le domaine de températures étudié, importance du maclage. Il n'est toutefois pas exclu que les joints de grain soient affaiblis par la ségrégation d'impuretés qui abaisserait leur énergie de surface ([3]).

La diminution de σ_R et de ε_R en fonction de la température décroissante n'est pas monotone; sur les diagrammes concernant l'uranium pur (*fig.* 2 A, B et C), nous pouvons observer des paliers plus ou moins accentués et sur celui concernant l'uranium technique (*fig.* 3), un décrochement. Nous avons pu relier ces accidents dans les courbes à la morphologie de la rupture, par observation micrographique. Aux plus basses températures, la rupture est transgranulaire. Aux températures légèrement supérieures au palier (*fig.* 2) ou au décrochement (*fig.* 3) elle est au contraire intergranulaire, mais il n'est pas possible d'affirmer qu'elle le

reste si l'on élève encore la température en raison de la ductilité croissante qui rend une observation micrographique difficile après la fracture.

Bien que des fissures intergranulaires soient visibles dans le métal au-dessous de ces paliers (ou décrochement sur la *fig.* 3), elles sont de plus en plus rares quand on abaisse la température; à — 196°C elles n'apparaissent plus quelle que soit la grosseur du grain. A partir du palier les fissures intergranulaires ont des prolongements transgranulaires (*fig.* 5), dont le nombre et la longueur diminuent quand la température est abaissée pour disparaître à peu près totalement à — 196°C. En fait, à cette température, il n'y aurait plus qu'une seule fissure transcristalline qui produit la rupture finale.

Le palier sur l'uranium pur est d'autant plus marqué que le grain est plus fin; en outre sa position dépend du diamètre du grain (*fig.* 2). Pour l'uranium technique, une variation brutale des caractéristiques de rupture signale le changement de propagation cristalline de la rupture (*fig.* 3). Ce phénomène peut s'expliquer en tenant compte du terme « énergie de surface » des nouvelles surfaces produites par la rupture se propageant à travers le métal (3). La contrainte nécessaire pour amener la rupture est proportionnelle à ce terme, lequel se trouve diminué de l'énergie propre du joint si la rupture est intergranulaire (3). De plus, nous pouvons supposer que pour l'uranium le moins pur, un plus grand nombre d'impuretés ségrège aux joints de grain et abaisse sensiblement leur énergie de surface (4). Au total, une grande quantité d'impuretés et un grain plus petit accuseront davantage la transition inter-transgranulaire du cheminement de la rupture.

En conclusion, si l'uranium, par la diminution constante de la contrainte de rupture et de l'allongement à la rupture en fonction de la température décroissante, se distingue des métaux habituels (5), l'absence de limite élastique et la fissuration intergranulaire en sont les causes déterminantes.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(1) A. N. Holden, *Physical Metallurgy of Uranium*, Édité par Addison-Wesley, 1958.

(2) Pour différencier la pureté des deux uraniums, nous donnons ci-dessous pour chacun d'eux les rapports de résistances à 293 et 20°K :

$$\text{U pur : } \frac{R\,293^\circ K}{R\,20^\circ K} = 20, \qquad \text{U technique : } \frac{R\,293^\circ K}{R\,20^\circ K} = 8$$

(Communication privée, Jacques Pascal).

(3) D. Mc Lean, *Mechanical Properties of Metals*, Édité par Wiley, 1962.

(4) C. E. Ransley et D. E. J. Talbot, *J. Inst. Met.*, 88, 1959-1960, p. 150.

(5) G. T. Hahn, B. L. Averbach, W. S. Owen et M. Cohen, *Conference on Fracture*, Édité par Wiley-M. I. T., 1959, p. 91.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la constitution des isopolyvanadates mixtes entre* pH 4,5 *et* 6,5. Note (*) de Mme **Simone Ostrowetsky** et M. **Pierre Souchay**, présentée par M. Georges Chaudron.

Parmi les composés obtenus entre pH 4,5 et 6,5 correspondant à la réduction de l'ion décavanadique, nous étudions ici les corps où 6,5 et 4 atomes de V^{5+} sur les 10 de l'ion décavanadique, sont réduits à l'état tétravalent. Ce travail continue celui sur les dérivés à 8,7 et 3 atomes V^{5+}, dont la connaissance était nécessaire pour aborder ceux que nous traitons ici.

Nous avons déjà décrit plusieurs isopolyanions vanadiques existant en solution et qui sont partiellement réduits, c'est-à-dire où nous trouvons simultanément le vanadium aux valences 5 et 4.

L'un de ces ions, renfermant $2V^{5+}$ et $4V^{4+}$, est stable en milieu alcalin [1] dans la zone de pH correspondant aux méta- et hypovanadates, tandis que d'autres n'existent qu'entre pH 4,5 et 6,5, domaine de stabilité des décavanadates. Parmi ceux-ci, nous avons étudié [2] les composés intensément colorés ayant des rapports V^{5+}/V^{4+} tels que 8/2, 7/3 et 3/7. Nous poursuivons cette étude en décrivant ici les ions où les rapports V^{5+}/V^{4+} sont respectivement égaux à 4/6, 5/5 et 6/4, peu stables et qui se dismutent en donnant les premiers.

En utilisant les mêmes méthodes que précédemment, c'est-à-dire en faisant varier la valeur du rapport V^{5+}/V^{4+} à pH constant, et en traçant les courbes des densités optiques à diverses longueurs d'onde en fonction de la valeur du rapport, on observe des cassures nettes pour :

$$\frac{V^{4+}}{V^{5+}} = 1,5 \ (\text{pH } 5,50), \qquad \frac{V^{4+}}{V^{5+}} = 1 \ (\text{pH } 6,50), \qquad \frac{V^{4+}}{V^{5+}} = 0,66 \ (\text{pH } 4,35).$$

Ces courbes de titrage ont été faites après détermination des conditions optimales d'obtention de chaque composé, c'est-à-dire :

— valeur du pH;

— concentrations relativement élevées (de l'ordre de 5.10^{-2} M en V^{5+});

— températures peu élevées (0 à 15°C selon les composés);

— étude cinétique du temps de formation qui est assez rapide puisqu'il n'excède pas 24 h.

De cette façon, nous avons éliminé au maximum les interférences avec les autres composés stables dans cette même zone de pH, bien que la formation de 7/3 et de 3/7 soit visible sur certaines des courbes par les cassures qu'ils provoquent.

Nous avons établi potentiométriquement les formules des trois composés, formules vérifiées par l'analyse de leurs sels cristallisés que nous avons pu obtenir.

Ces formules seraient, pour les ions :

$$\left[\begin{matrix} V^{5+}_{4} \\ V^{4+}_{6} \end{matrix} O_{24}\right]^{4-} \quad \text{(IV)} \qquad \left[H \begin{matrix} V^{5+}_{5} \\ V^{4+}_{5} \end{matrix} O_{25}\right]^{4-} \quad \text{(V)} \qquad \left[\begin{matrix} V^{5+}_{6} \\ V^{4+}_{4} \end{matrix} O_{25}\right]^{4-} \quad \text{(VI)}$$

Les sels correspondants sont préparés en mélangeant dans les proportions stœchiométriques, des solutions de métavanadate de sodium M et de sulfate de vanadyle 2,64 M. Après avoir ajusté le pH et attendu la formation du composé, repérable par le changement de coloration de la solution, on y ajoute un chlorure alcalin (Na, K ou Rb) cristallisé.

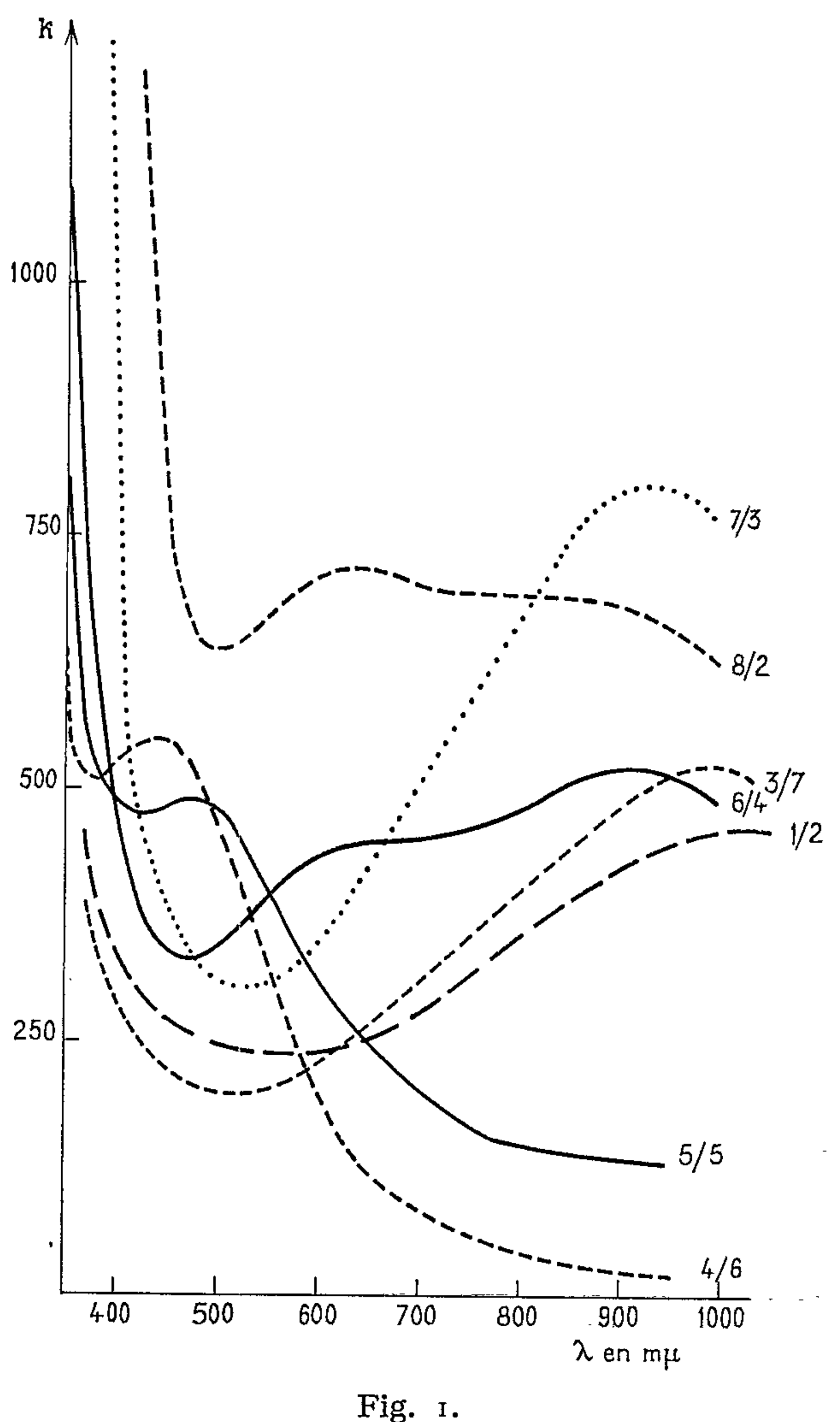


Fig. 1.

Après quelques heures, les cristaux sont rapidement filtrés, lavés, essorés et séchés sous vide, car tous ces composés sont très oxydables.

Selon le type de composé, quelques détails opératoires, différant, par l'ordre d'addition et la température, sont imposés par les conditions de formation. Nous en publierons les raisons ultérieurement. C'est ainsi que pour 4/6, on mélange à chaud $NaVO_3$ et NaOH 10 N et l'on ajoute à cette solution désoxygénée et encore chaude, le sulfate de vanadyle, puis on met le mélange dans la glace afin d'éviter la dismutation du produit

lorsqu'il est formé. On a obtenu le sel sodique à 17 H_2O. Pour 5/5 et 6/4 tous les mélanges sont effectués dans la glace, mais tandis qu'on ajoute NaOH en dernier pour 5/5 jusqu'à pH 6,50, pour 6/4 on alcalinise avant d'ajouter le sulfate de vanadyle et l'on ajuste le pH à 4,35 par addition de HCl concentré. On a préparé le sel sodique à $15 H_2O$ du dérivé 5/5 et le sel potassique à $10 H_2O$ du dérivé 6/4. Les solutions de ces sels ont un spectre identique à celui obtenu au cours des études en solution.

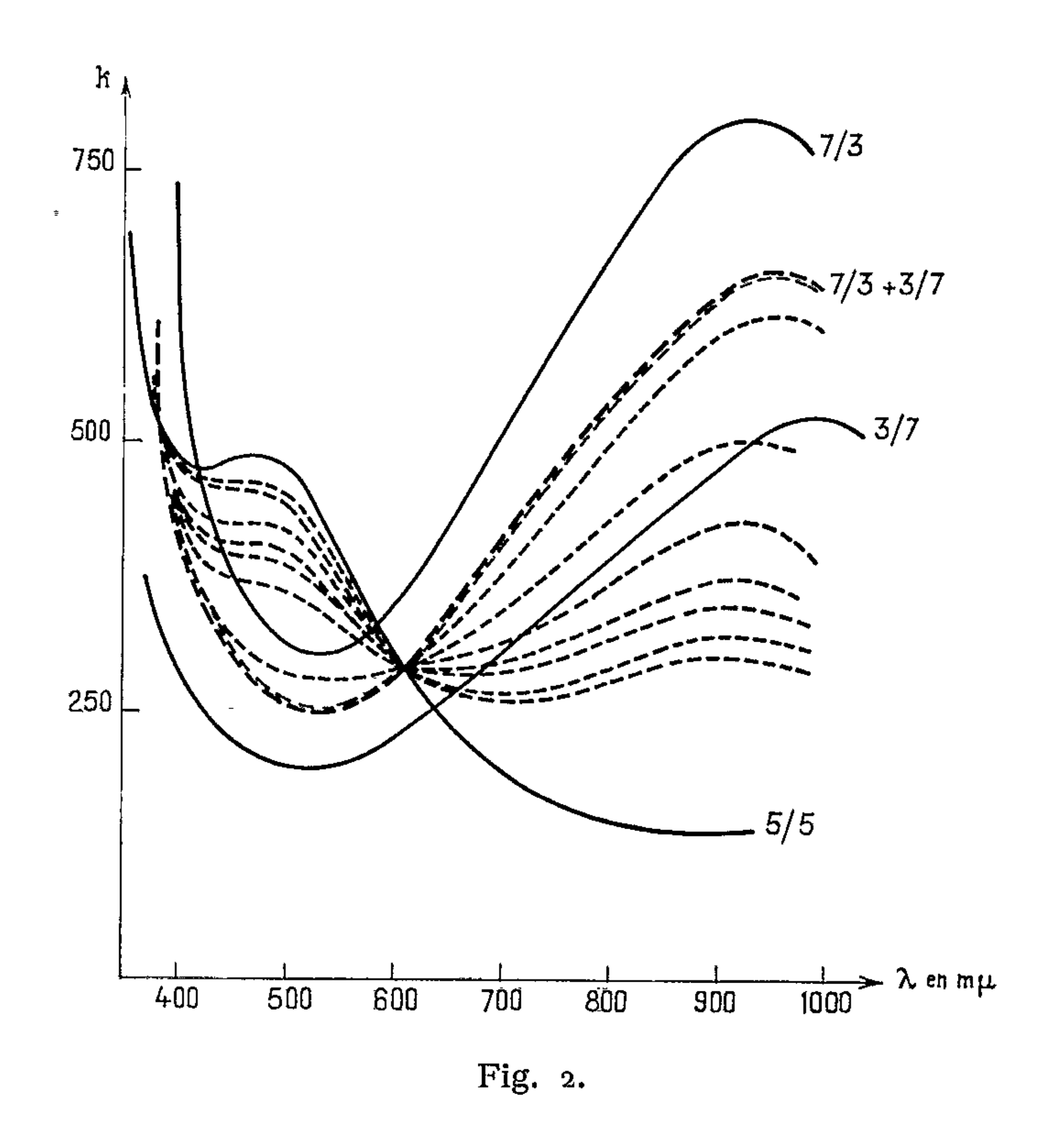


Fig. 2.

Leurs colorations respectives sont rouge pour 4/6, brun rouge pour 5/5 et bleue pour 6/4. Ces spectres ainsi que ceux des composés précédemment étudiés sont rassemblés sur la figure 1, les coefficients d'absorption étant rapportés au V^{4+}.

L'étude potentiométrique et spectrophotométrique de ces produits montre que, par alcalinisation, ils donnent le composé $\left[H\,{}^{V^{5+}_{2}}_{V^{4+}_{4}}O_{15}\right]^{3-}$ avant d'être détruits en pyro et hypovanadates, tandis que leur acidification provoque une décomposition en ions $[HV_{10}O_{28}]H^{4-}$ et VO^{++}.

En écrivant l'ion métavanadique sous forme monomère et en posant $Z = \left[H\,{}^{V^{5+}_{2}}_{V^{4+}_{4}}O_{15}\right]^{3-}$ afin de simplifier l'écriture, les réactions des différents composés peuvent se représenter par la stœchiométrie suivante :

$$2\,(IV) + 3\,OH^- \rightleftharpoons 3\,Z + 2\,VO_3^-,$$
$$5\,(IV) + 72\,H^+ \rightleftharpoons 2[HV_{10}O_{28}]H^{4-} + 30\,VO^{++} + 34\,H_2O;$$

$$4\,(V) + 9\,OH^- \rightleftharpoons 5Z + 10\,VO_3^- + 4\,H_2O,$$
$$2\,(V) + 24\,H^+ \rightleftharpoons [HV_{10}O_{28}]H^{4-} + 10\,VO^{++} + 12\,H_2O;$$
$$(VI) + 3\,OH^- \rightleftharpoons Z + 4\,VO_3^- + H_2O,$$
$$5\,(VI) + 48\,H^+ \rightleftharpoons 3\,[HV_{10}O_{28}]H^{4-} + 20\,VO^{++} + 21\,H_2O.$$

Les constantes de formation de ces ions ont été calculées.

Ces composés sont très peu stables, et en fonction du temps, ils se dismutent en composés plus et moins substitués, dismutation accélérée par une élévation de température.

Les réactions de dismutation sont les suivantes :

$$2\left[\begin{matrix}V^{5+}_{4}\\ V^{4+}_{6}\end{matrix}O_{24}\right]^{4-} + H_2O \rightarrow \left[H\begin{matrix}V^{5+}_{5}\\ V^{4+}_{5}\end{matrix}O_{25}\right]^{4-} + \left[H\begin{matrix}V^{5+}_{3}\\ V^{4+}_{7}\end{matrix}O_{24}\right]^{4-},$$

elle-même suivie de

$$2\left[H\begin{matrix}V^{5+}_{5}\\ V^{4+}_{5}\end{matrix}O_{25}\right]^{-4} \rightarrow \left[H\begin{matrix}V^{5+}_{7}\\ V^{4+}_{3}\end{matrix}O_{26}\right]^{4-} + \left[H\begin{matrix}V^{5+}_{3}\\ V^{4+}_{7}\end{matrix}O_{24}\right]^{4-},$$

d'où, au total, pour le dérivé 4/6

$$4\left[\begin{matrix}V^{5+}_{4}\\ V^{4+}_{6}\end{matrix}O_{24}\right]^{4-} + 2\,H_2O \rightarrow \left[H\begin{matrix}V^{5+}_{7}\\ V^{4+}_{3}\end{matrix}O_{26}\right]^{4-} + 3\left[H\begin{matrix}V^{5+}_{3}\\ V^{4+}_{7}\end{matrix}O_{24}\right]^{-4}.$$

Pour le composé 6/4, selon le pH on observe les dismutations suivantes :

$$5\left[\begin{matrix}V^{5+}_{6}\\ V^{4+}_{4}\end{matrix}O_{25}\right]^{4-} + 3\,H_2O \rightleftharpoons 4\left[H\begin{matrix}V^{5+}_{5}\\ V^{4+}_{5}\end{matrix}O_{25}\right]^{4-} + [HV_{10}O_{28}]H^{4-}$$
$$\rightarrow 2\left[H\begin{matrix}V^{5+}_{7}\\ V^{4+}_{3}\end{matrix}O_{26}\right]^{4-} + 2\left[H\begin{matrix}V^{5+}_{3}\\ V^{4+}_{7}\end{matrix}O_{24}\right]^{4-} + [HV_{10}O_{28}]^{4-}$$

entre pH 4,5 et pH 5,5;

$$2\left[\begin{matrix}V^{5+}_{6}\\ V^{4+}_{4}\end{matrix}O_{25}\right]^{4-} \rightleftharpoons \left[\begin{matrix}V^{5+}_{8}\\ V^{4+}_{2}\end{matrix}O_{26}\right]^{4-} + \left[\begin{matrix}V^{5+}_{4}\\ V^{4+}_{6}\end{matrix}O_{24}\right]^{4-}$$

entre pH 5,5 et pH 6,5, mais les derniers produits n'étant eux-mêmes pas stables, on observe aussi finalement la formation de 7/3 et 3/7.

Dans chacune de ces réactions, les produits de dismutation apparaissent en proportions invariables les uns par rapport aux autres, si bien que leur spectre est la résultante des spectres de ces deux composés purs. Aux longueurs d'onde où ce spectre composite possède la même absorption que le composé subissant la dismutation, il apparaît des points isobestiques, quoique nous soyons en présence de trois constituants.

On a reproduit (*fig.* 2) différents spectres des solutions du complexe 5/5 en cours de dismutation pour bien montrer ce phénomène.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(1) S. Ostrowetsky et P. Souchay, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5355.

(2) S. Ostrowetsky, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1937.

(*Laboratoire de Chimie P. C. B. IV,*
Faculté des Sciences de Paris, 8, *rue Cuvier, Paris,* 5e.)

PHYSIOLOGIE ANIMALE. — *Le Moineau domestique synchronise le milieu de sa période alimentaire avec le milieu de la période journalière de lumière artificielle. Son « horloge interne » se règle sur le milieu du jour.* Note de MM. **Léon Vaugien** et **Marcel Vaugien**, transmise par M. Léon Binet.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que le comportement alimentaire du Moineau domestique privé de lumière présente un cycle très proche de 24 h, révélant ainsi l'existence d'une « horloge interne » réglant l'activité de cet oiseau.

Nous nous proposons ici de faire connaître une corrélation de temps entre la période des repas et une période de lumière artificielle administrée toutes les 24 h.

Les moineaux mâles étaient enfermés, isolément ou par deux, dans une petite cage ($45 \times 70 \times 15$ cm) placée dans une chambre noire insonorisée et maintenue à une température avoisinant 18°. Les captifs pouvaient prendre à discrétion leur nourriture (millet et alpiste) dans une mangeoire dont l'ouverture portait un levier qui établissait un courant électrique quand les oiseaux mangeaient. Les impulsions étaient transmises à l'aiguille d'un appareil enregistreur pourvu d'une bande de papier réglé mue par un moteur synchrone.

Les essais avec de nouveaux sujets débutaient par un mois d'accoutumance à l'obscurité complète, puis les moineaux recevaient, toutes les 24 h et durant plusieurs semaines, soit 1, 4, 7 ou 13 h de lumière. Le changement du mode d'éclairage commençait à des moments différents du cycle précédemment établi, aussi bien pendant la phase d'alimentation que pendant le repos.

Vers le 8e jour de captivité dans le noir, le diagramme des visites attestait que les mâles avaient adopté le cycle journalier déjà rapporté : 13 à 14 h d'alimentation suivies de 11 h environ de repos. On notera toutefois que la durée du cycle était un peu supérieure à 24 h, si bien que le début des allées et venues était chaque jour en retard de quelques minutes.

Une heure de lumière, donnée quotidiennement au même moment, décalait progressivement le cycle précédent, de telle façon que le milieu de la durée habituelle d'alimentation se rapprochait de plus en plus du milieu de la période d'illumination. La synchronisation était nettement établie après le 12e jour du changement d'éclairage (écart journalier : + 6 mn) et le petit décalage des repas observé dans l'obscurité complète n'apparaissait plus.

Quatre ou sept heures d'illumination par jour avaient des résultats identiques : *la coïncidence statistique du milieu de la période des repas avec le milieu de la période de lumière.*

Avec 13 h de lumière, les visites reprenaient avec l'éclairage mais se terminaient un peu avant l'extinction, rappelant ainsi la suspension normale des repas du Moineau avant le coucher du Soleil.

Comment interpréter ces faits ?

Il faut remarquer tout d'abord que l'illumination revenait toutes les 24 h, c'est-à-dire à un rytme très voisin du rytme physiologique du Moineau, tel qu'il ressort de son comportement alimentaire dans l'obscurité complète. Le retour cyclique de la lumière ne pouvait, du moins apparemment, manquer d'être un repère de temps pour l'oiseau et amener, comme dans la nature, la stabilisation de son rytme d'activité.

Mais le trait essentiel de l'expérience réside dans la correspondance, à quelques minutes près, du milieu de la période d'alimentation avec le milieu de la période expérimentale de lumière, *même si celle-ci est brève*. On s'attendrait plutôt à voir les repas commencer ou s'achever avec l'illumination. Cette propriété singulière d'ajustement du comportement semble tirer son origine lointaine dans l'alternance naturelle des jours et des nuits à laquelle l'espèce a toujours été assujettie. Dans les conditions naturelles, le Moineau ne mange-t-il pas entre le lever et le coucher du Soleil ? [1]. Le milieu de sa période d'alimentation ne se place-t-il pas au milieu du jour ? Midi, maximum de la trajectoire solaire, n'est-il pas, en un même lieu, une référence immuable de temps ? Le rytme diurne jalonné par le mouvement apparent du Soleil, a inévitablement conditionné l'activité des êtres, engendrant vraisemblablement, chez l'Oiseau, non seulement un rythme physiologique journalier mais, aussi, coordonnant son comportement alimentaire avec le facteur naturel le plus expressif du déroulement des jours, la lumière. Cette incidence entraînait une *répartition symétrique* du temps des repas par rapport à l'heure de midi et ce serait cette liaison remarquable, phénomène adaptatif, qui se révèlerait dans nos expériences.

Ainsi, les présents résultats justifient l'existence chez le Moineau d'une « horloge physiologique » dont le cycle comporte une heure significative, « un midi » qui se trouve instinctivement synchronisé avec le milieu des périodes de lumière revenant toutes les 24 h.

Nos expériences paraissent présenter un élément intéressant pour l'interprétation de l'orientation des oiseaux. En effet, tout changement de longitude provoque nécessairement un décalage entre leur cycle alimentaire d'origine et la période diurne du pays d'arrivée. Or la synchronisation de leur activité exigeant plusieurs jours, on conçoit que le déphasage entre leur « temps intérieur » et le « temps cosmique » puisse les aider à retrouver la station de départ.

Conclusions. — 1° Le Moineau domestique éclairé chaque jour 1, 4, 7 ou 13 h, dans des cages lui permettant de manger à volonté, règle son comportement alimentaire sur 24 h, ainsi que le prouve la réapparition

cyclique d'une période d'alimentation comprise, selon le cas, entre 13 et 14 h.

2° Le milieu de la période des repas est invariablement synchronisé, après une période d'adaptation de deux semaines environ, avec le milieu de la période de lumière, même lorsque celle-ci est de courte durée.

3° Cette relation entre l'alimentation du Moineau et la période de lumière tire vraisemblablement son origine lointaine dans l'alternance des jours et des nuits, alternance qui se serait intégrée en un rythme physiologique capable de se régler sur le milieu d'un éclairement revenant toutes les 24 h.

4° Tout en confirmant l'existence, chez le Moineau, d'une « horloge interne », nos expériences éclaircissent son mode de « remise à l'heure du jour » et apportent une contribution au problème complexe de l'orientation des oiseaux.

(1) *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4357.

(*Laboratoire de Physiologie animale, Faculté des Sciences de Nantes.*)

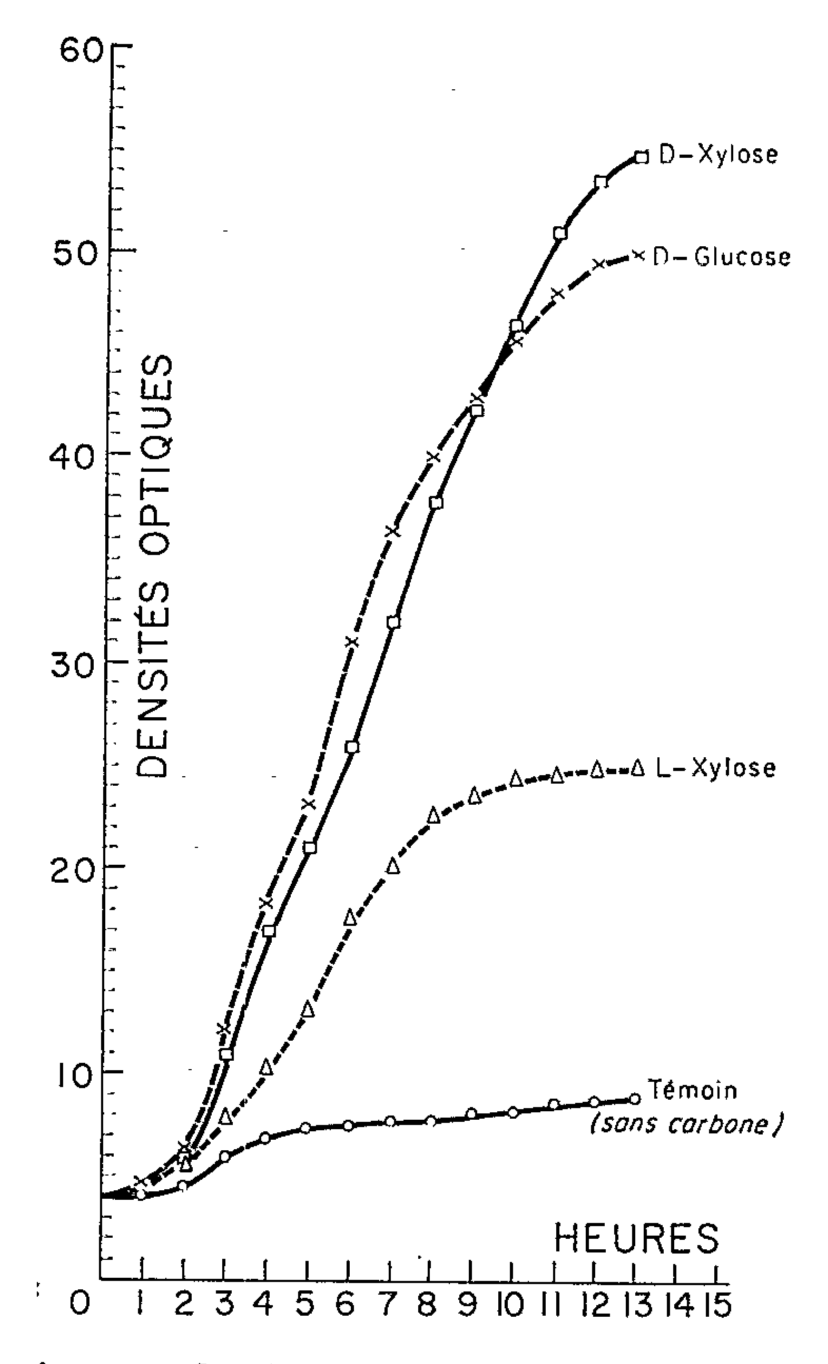
BIOCHIMIE. — *Les antipodes optiques du xylose comme source de carbone pour diverses espèces bactériennes.* Note de M. **Jacques Nicolle** et Mlle **Josette Walle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Certaines espèces bactériennes utilisent les deux isomères optiques du xylose comme source de carbone.

Nous avons rencontré récemment des espèces bactériennes qui peuvent utiliser (quoique d'une manière inégale) les deux antipodes optiques du xylose comme source de carbone.

Nous poursuivons des études avec les souches suivantes : *Aerobacter aerogenes* A. 585, *Aerobacter aerogenes* A. 240, *Serratia marcescens* A .177, *Serratia kiliensis* 5385 ([1]), *Aerobacter clocæ* N. C. I. B. 8272, *Azotobacter indicus* N. C. I. B. 8005, *Azotobacter chroococcum* N. C. I. B. 8003 ([2]) et *Pseudomonas fluorescens* ([3]).

Les nombreux essais déjà réalisés avec *Aerobacter cloacæ* N. C. I. B. 8272, nous permettent de présenter ici les courbes de croissances relatives à cet organisme (mesures Coleman 5 300 Å), cultivé dans notre milieu synthé-



Croissance de *Aerobacter cloacæ* N. C. I. B. 8272
en présence de D (+)-glucose, D (+)-xylose, L (—)-xylose.
Chaque ose à la concentration de 1 %.

tique habituel (⁴) (enrichi en potassium, fer et calcium) avec comme source de carbone, soit du D(+)-glucose, soit du D(+)-xylose, soit du L(—)-xylose; le témoin ne comportant pas de carbone.

Il est intéressant de constater que :

1° Le D(+)-xylose s'est montré une aussi bonne source de carbone que le D(+)-glucose et pour d'autres organismes (travaux en cours), il semble même lui être supérieur.

2° Le L(—)-xylose a pu (à un degré bien inférieur) être utilisé par les bactéries.

(1) Souches de la collection de l'Institut Pasteur de Paris.
(2) Souches fournies par Mlle Y. Joyeux de l'Institut Pasteur de Paris.
(3) Souches fournies par M. le Docteur J. Pochon de l'Institut Pasteur de Paris.
(4) A. Lwoff, F. Nitti et Mme Tréfouël, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.

(*École des Hautes Études,*
Laboratoire de Biochimie des Isomères, Collège de France, Paris.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 7 OCTOBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

M. le **Président** soumet à l'Académie la liste proposée par MM. **les Secrétaires perpétuels** pour les groupes et les rubriques suivant lesquelles sont classées les Notes publiées dans les *Comptes rendus*; aucune observation n'est faite : la liste est adoptée définitivement telle qu'elle suit :

0. Vie académique, relations scientifiques, Ouvrages reçus, Histoire des sciences.
1. Mathématiques pures et appliquées.
2. Mécanique pure et appliquée.
3. Astronomie.
4. Physique mathématique et Physique théorique.
5. Physique pure et appliquée (I) : Physique générale, Métrologie, Chaleur, Acoustique, Électricité, Électronique, Optique.
6. Physique (II) : Physique atomique et moléculaire, Physique des solides, Physique nucléaire, Physique corpusculaire.
7. Chimie physique.
8. Chimie.
9. Minéralogie, Géologie, Pédologie, Paléontologie.
10. Géographie et Navigation, Physique du Globe.
11. Botanique et Biologie végétale.
12. Zoologie et Biologie animale.
13. Biophysique et Biochimie, Toxicologie et Pharmacologie, Microbiologie, Immunologie.
14. Pathologie, Médecine, Chirurgie.

M. **Jean Lecomte** (*) qui a assisté à Budapest au VIIe Congrès de Spectroscopie moléculaire, s'exprime en ces termes :

Il y a un peu moins d'un an, j'ai eu l'honneur de vous rendre compte du Congrès de Spectroscopie moléculaire, qui s'est tenu à Tokyo en septembre 1962 et où je représentais votre Compagnie. Cette réunion se plaçait, en quelque sorte, hors série, les années paires étant généralement réservées aux États-Unis d'Amérique pour des manifestations analogues.

Du 22 au 27 juillet 1963, s'est tenu à Budapest le Congrès de Spectroscopie moléculaire, qui s'insère dans la série régulière européenne. Elle a commencé en 1947, sous notre initiative personnelle et celle de notre collègue et ami, le Professeur A. Kastler, et s'est poursuivie tous les deux ans, les années impaires dans différentes villes universitaires européennes. Les dernières réunions étaient celles de Bologne (1959) et d'Amsterdam (1961).

Le Congrès de Budapest a réuni environ 500 participants, appartenant à 28 nations, en donnant lieu à environ 230 Communications. Nous avions été chargé de présenter une des deux Conférences générales introductives. Le nombre des participants et celui des Communications constituent une remarquable illustration du développement de la Spectroscopie moléculaire, à laquelle s'intéressent de nombreux pays, où il n'en était pas question encore assez récemment. En 1947, lors de la première réunion, une cinquantaine d'auditeurs se répartissaient en une demi-douzaine de nations.

Parmi les étrangers, la délégation française se présentait comme la plus nombreuses avec une cinquantaine de personnes, qui ont fourni une vingtaine de Communications. Il est regrettable que les crédits de la Direction générale des Relations culturelles n'aient permis d'aider les participants français que dans une assez modeste mesure. Seuls ceux qui faisaient une Communication ont l'espoir — deux mois après le Congrès — de se voir rembourser environ la moitié des frais de voyage, sans aucune participation aux dépenses de séjour.

Le français comptait parmi les langues officielles de la Réunion de Budapest, et il est agréable de constater que de nombreux collègues hongrois le parlent ou tout au moins le comprennent. Nous pensons que l'Institut français de Budapest, le seul dans les pays de l'Est, rend ainsi de grands services. Il se trouve fréquenté régulièrement par de nombreux élèves, qui suivent les leçons de professeurs français très dévoués, et sa belle bibliothèque, littéraire et scientifique, permet aussi le rayonnement de la pensée française. Il nous a semblé utile de le rappeler dans ce *Compte rendu.*

(*) Séance du 30 septembre 1963.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

MM. **Jean Dufay** et **Albert Policard**, élus membres non résidants le 24 juin 1963, en remplacement de MM. *Pol Bouin* et *Gaston Delépine*, décédés, sont introduits en séance : le premier par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences mathématiques et physiques, et le second par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le **Président** donne lecture des décrets, en date du 31 juillet 1963, approuvant leurs élections; il leur remet la médaille de Membre de l'Institut et les invite à prendre place parmi leurs confrères.

CORRESPONDANCE.

M. **Marcel Roubault** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Membres non résidants, par la mort de M. *Émile Guyénot.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Pierre Pruvost** présente à l'Académie un Livre à la mémoire du Professeur *Paul Fallot* consacré à l'évolution paléogéographique et structurale des domaines méditerranéens et alpins d'Europe.

L'Ouvrage suivant est offert en hommage à l'Académie par M. **Marcel Roubault** : *Détermination des Minéraux des Roches au microscope polarisant* en collaboration avec MM. J. Fabries, J. Touret et A. Weisbrod.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Hydrazines substituées. Recherches sur les inhibiteurs de la monoaminooxydase*, par Étienne Szarvasi, Liliane Neuvy et Louis Fontaine. [Développement de Notes parues dans les *Comptes rendus* (1).]

2° *Travaux faits dans les laboratoires du Muséum National d'Histoire naturelle pendant l'année* 1962.

3° *Effets isotopiques du deutérium attachés à des mécanismes unimoléculaire et concertés; cas des deutéro-1 chloro-2 alcools*, par Claude Jambon (Thèse, Paris).

4° Université de Moscou : *Voprosy dinamiki i oustoïtchivosti obolotchek* (*Questions de dynamique et de stabilité des membranes*), par Pet' Matveevitch Ogibalov.

5° Id. *Stroenie, sostav i svoïstva ledjanogo pokrova morskikh i presnykh vodoemov*. (*Structure, composition de la couche glacée des bassins maritimes d'eau salée et d'eau douce*), par B. A. Savel'ev.

6° *International information service* (Volume I, n° 1).

DÉLÉGATIONS.

M. **François de Gaudart d'Allaines** est désigné pour représenter l'Académie à la séance solennelle qui aura lieu à Bruxelles le 9 novembre 1963 à l'occasion du 25e anniversaire de la Fondation de l'Académie Royale Flamande de Médecine de Belgique.

La séance est levée à 16 h.

R. C.

(1) Tome 256, 1963, p. 3313 et 4453.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les prétendus bourgeons cotylédonaires et les trois verticilles foliaires du* Welwitschia. Note (*) de MM. **Pierre Martens** et **Luc Waterkeyn**.

La germination de la graine et le développement des plantules de *Welwitschia mirabilis* ont été suivis jusqu'à l'obtention de plantes de trois ans. Cette étude démontre notamment que les « corps écailleux » lenticulaires, souvent observés entre les feuilles persistantes et interprétés de façon constante comme des bourgeons axillaires des cotylédons, correspondent en réalité à une nouvelle paire de primordiums *foliaires*, produits par l'apex au-dessus des feuilles et décussés avec celles-ci.

Poursuivant les recherches de l'un de nous sur le *Welwitschia mirabilis* [1], nous avons analysé de près la germination et le développement des plantules. Les données publiées jusqu'ici sur ces phénomènes et notamment sur le sort des méristèmes sont, en effet, imprécises et discordantes, voire nulles sur des points essentiels. Et l'interprétation même de certains organes de la plante, jeune et adulte, reste, en conséquence, foncièrement équivoque. L'histoire et le fonctionnement du méristème caulinaire, par exemple, présentée par les traités, est purement imaginaire. En attendant un Mémoire étendu, appuyé par une large documentation et qui paraîtra prochainement dans *La Cellule*, nous résumons ici les principales étapes de ce développement. On verra à quelle interprétation mènent les faits observés.

L'embryon d'une graine mûre comporte, comme Bower l'avait montré naguère [2], une radicule protégée par une coiffe épaisse, un collet renflé circulairement, un hypocotyle plus étroit et deux cotylédons (*fig.* 1 et 2). Entre ceux-ci et à leur base, un mamelon méristématique, représentant l'apex caulinaire, est toujours présent (*fig.* 8).

L'émergence de la radicule et son incurvation géotropique suivant la verticale du lieu est immédiatement suivie d'une prolifération cellulaire *du collet*, du côté de cette courbure; d'où l'amorce d'un « pied » ou « suçoir » (*fig.* 3). Celui-ci s'enfonce très rapidement dans l'endosperme, auquel il se soude histologiquement par sa face inférieure (*fig.* 4).

L'étirement de l'hypocotyle extrait les cotylédons de l'endosperme. Dès alors, l'apex caulinaire a soulevé deux primordiums de feuilles, décussées avec les cotylédons (*fig.* 9 et 10). L'hypocotyle se redresse verticalement (*fig.* 4); les cotylédons s'écartent et les feuilles grandissent, restant verticales et parallèles pendant plusieurs mois. Il leur faudra cinq à sept mois pour égaler les cotylédons en longueur (*fig.* 5). Rappelons que c'est le

méristème intercalaire, logé à leur base, qui permettra l'accroissement indéfini des feuilles pendant la longue vie de la plante. Les cotylédons, par contre, se dessèchent après un an et plus, restant attachés à l'axe (*fig.* 7, en *c*; plantule de trois ans).

L'aisselle des cotylédons suit une courbe *abaissée en son milieu* (plan cotylédonaire médian), relevée sur ses bords. A l'inverse, l'aisselle des feuilles suit une courbe sinueuse, *relevée en son milieu* (plan foliaire médian) et plus basse sur ses bords. Les insertions *marginales* des deux verticilles tombent, de ce fait, au même niveau. Mais un entre-nœud réel sépare donc ces verticilles et doit se mesurer selon les plans médians respectifs.

La figure 11 (coupe axiale perpendiculaire aux cotylédons) donne le profil correct de l'axe épicotylaire, juste avant l'étape organogénétique suivante. Un mamelon apical bien méristématique se prolonge par un plan à peine incliné, puis abaissé verticalement jusqu'à l'aisselle cotylédonaire.

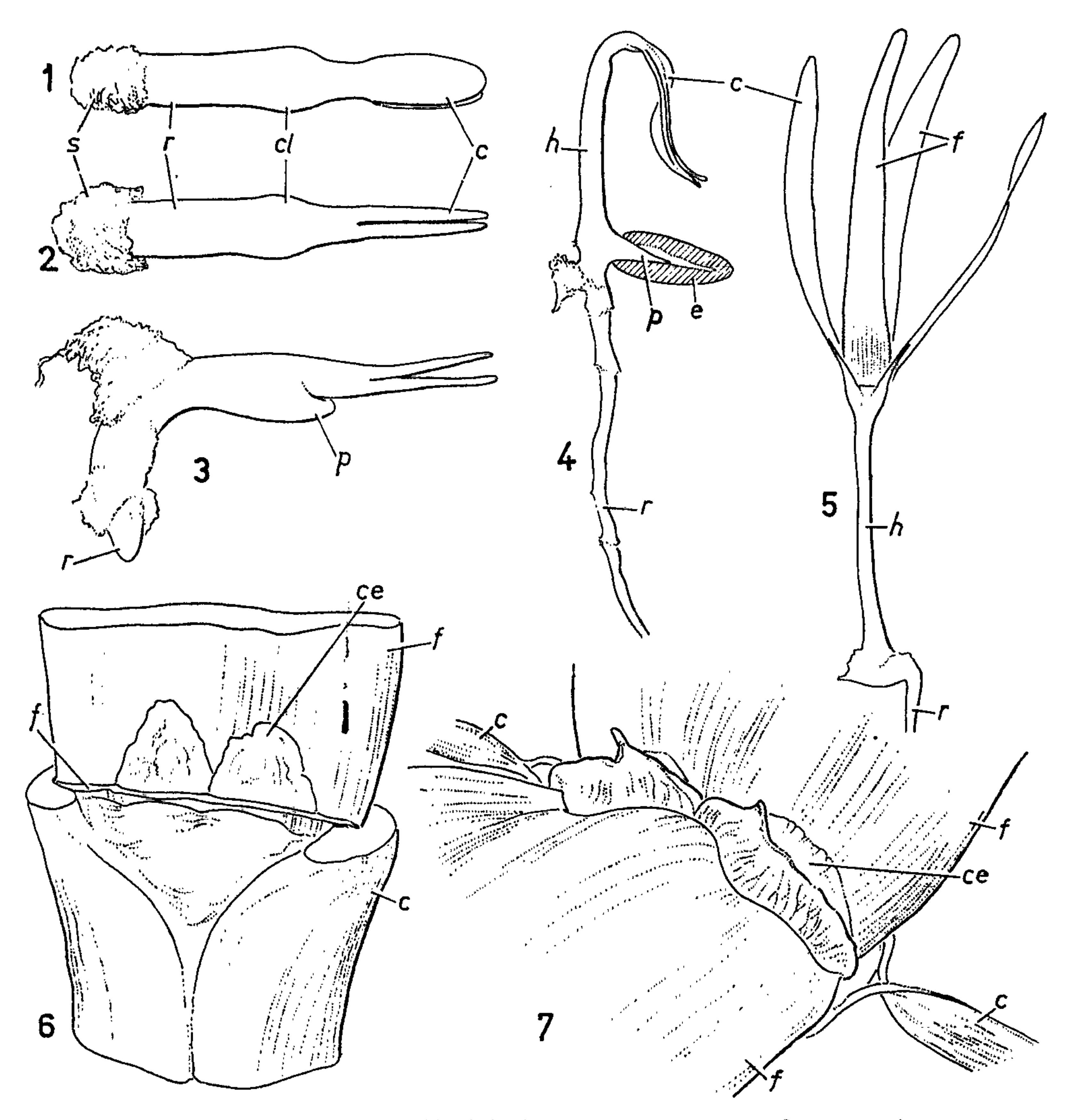
Sur la figure 12, une prolifération sous-dermatogénique s'amorce de part et d'autre du mamelon apical et les deux protubérances nouvelles vont se soulever peu à peu. Sur la figure 12, elles n'ont pas encore atteint le niveau de l'apex; mais sur la figure 13, elles ont crû en hauteur bien au-delà (400 μ jusqu'à leur insertion).

Sur chacune des figures 12 et 13, on peut vérifier que les deux nouvelles émergences latérales restent relativement *distantes et bien distinctes* du coin de tissu (flèche) surmontant l'aisselle cotylédonaire et déjà présent sur la figure 11; aucune confusion n'est possible à cet égard.

Les sections microtomiques transversales mettent bien en évidence ces nouvelles protubérances et leur structure, dès qu'elles ont atteint une certaine hauteur. Sur la figure 14 (plantule de 7 jours), le niveau de l'apex ne rencontre encore que les deux premiers verticilles, cotylédonaire et foliaire. Sur la figure 15 (plantule de 40 jours), les deux émergences nouvelles sont présentes, décussées avec les feuilles, minces, allongées et serrées entre celles-ci. Si la section passe plus bas que leur niveau d'insertion sur l'apex, l'axe caulinaire est lenticulaire et représente, à la fois, le soubassement des deux émergences nouvelles et celui du mamelon apical (*fig.* 16). Les images sont plus grandes, mais analogues, à un âge plus avancé (*fig.* 17; plantule de cinq mois).

Si nous nous reportons maintenant aux vues extérieures d'un stade équivalent (*fig.* 6), on vérifie que les deux émergences correspondent bien aux deux minces organes lamellaires, visibles très tôt entre les feuilles, aux « scaly bodies », signalés et décrits depuis longtemps par nombre d'observateurs et interprétés de façon constante, depuis Bower, comme des *bourgeons axillaires des cotylédons* (« cotyledonary buds », « lateral cones », « branches », etc.).

Or l'ontogenèse que nous venons de suivre de ces organes démontre que cette interprétation est absolument inacceptable. Ces organes sont produits



Welwitschia mirabilis Hooker. — Abréviations communes aux figures 1 à 17 : *c*, cotylédons; *cl*, collet; *f*, feuilles; *r*, radicule; *s*, suspenseurs; *p*, pied ou suçoir; *h*, hypocotyle; *e*, endosperme; *ce*, « corps écailleux »;

Fig. 1 à 7. — Vues extérieures.

Fig. 1 : Embryon extrait d'une graine mûre, regonflée; un des cotylédons en vue dorsale; la touffe de suspenseurs repliés (*s*) adhère à la radicule (G × 6,5). — Fig. 2 : Idem; cotylédons en vue latérale (G × 6,5). — Fig. 3 : Embryon dégagé de la graine, 48 h après la mise en germination; courbure géotropique de la radicule, émergence du pied du côté de cette courbure (G × 6,5). — Fig. 4 : Plantule de 5 jours; l'endosperme (*e*) est figuré en coupe, de façon à montrer sa soudure avec le pied (*p*) et la cavité due à la sortie des cotylédons (G × 2). — Fig. 5 : Plantule de 5 mois; la longueur des feuilles dépasse celle des cotylédons (G × 1). — Fig. 6 : Plantule de 7 mois; les cotylédons (*c*) sont coupés à leur base, ainsi que la feuille antérieure (*f*, *à gauche*), de façon à dégager les deux « corps écailleux » (*ce*), lamellaires et dressés verticalement; ceux-ci se profilent sur la feuille postérieure (*f*, *à droite*), recoupée un peu plus haut (G × 12,5). — Fig. 7 : Plante de trois ans; « corps écailleux » fort accrus (*ce*), serrés entre les bases foliaires (*f*), dépassant les marges de celles-ci, et toujours bien séparés l'un de l'autre; cotylédons desséchés (*c*), dont la base est fendue et écartelée par l'accroissement diamétral de l'axe (G × 2,5).

sur les flancs du mamelon apical caulinaire *et par lui*, comme les pièces d'un *troisième verticille*, qui suit régulièrement le second (celui des feuilles) et alterne avec lui. Quoique superposés aux cotylédons — et pour cause ! — ils ne naissent pas du tout à leur aisselle, mais assez loin d'eux et à un niveau plus élevé. Ces organes sont donc de nature *foliaire* et non *gemmaire*. Sans doute, ils sont profondément « transformés » et, à l'état différencié,

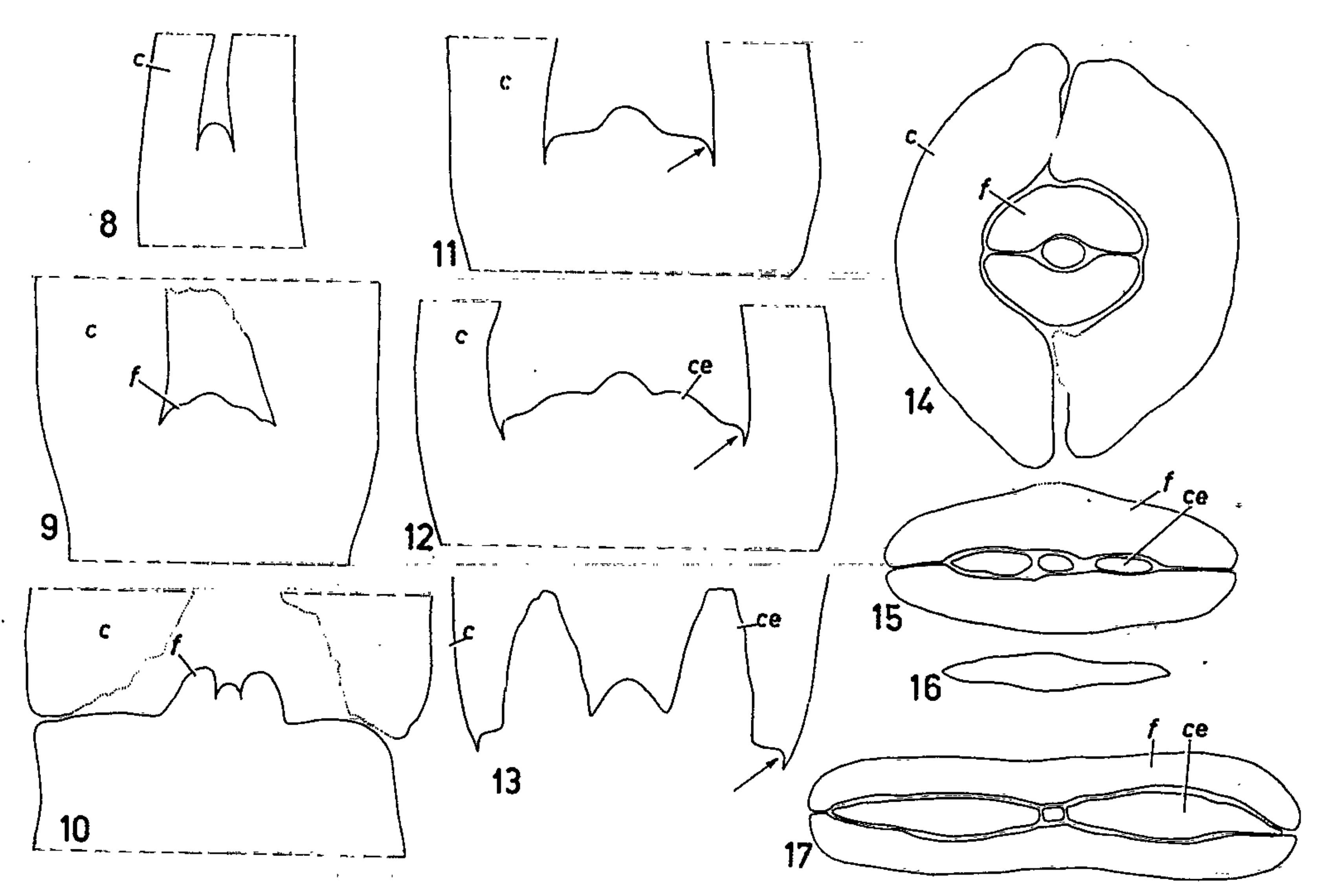


Fig. 8 à 17. — Sections microtomiques.

Fig. 8 à 13 : Coupes longitudinales-axiales. — Fig. 8 : Embryon d'une graine mûre, hydratée et regonflée, avant germination; coupe perpendiculaire au plan des cotylédons; pointe méristématique de l'apex à la base de ceux-ci (aire minimale) (G × 32). — Fig. 9 : Début de la germination (36 h); coupe parallèle au plan des cotylédons (aire maximale); début du soulèvement des primordiums foliaires (G × 32). — Fig. 10 : Plantule de 5 jours; même orientation; les primordiums foliaires dépassent maintenant l'apex en hauteur (G × 32). — Fig. 11 : Plantule de 34 jours; coupe perpendiculaire au plan des cotylédons (*c*), passant exactement par le sillon étroit qui sépare les deux faces ventrales des feuilles; nouvelle aire maximale qui rendra possible le soulèvement d'un troisième verticille (G × 32). — Fig. 12 : Plantule de 40 jours; même orientation; deux nouveaux primordiums foliaires se soulèvent de part et d'autre du mamelon méristématique apical (G × 32). — Fig. 13 : Plantule de 4 mois; même orientation; les deux nouveaux primordiums dépassent maintenant l'apex en hauteur; ce sont les futurs « corps écailleux » (*ce*), dessinés en vue extérieure sur la figure 6, pour une plantule de 7 mois et sur la figure 7, pour une plante de trois ans; le coin de tissu qui surmonte l'aisselle cotylédonaire (flèche) est toujours distinct (G × 32). — Fig. 14 à 17 : Sections transversales au niveau de l'apex. — Fig. 14 : Plantule de 7 jours; cotylédons (*c*) et feuilles (*f*) (G × 32). — Fig. 15 : Plantule de 40 jours; gaine cotylédonaire non figurée. L'apex elliptique est encadré par les deux « corps écailleux » (*ce*), décussés avec les feuilles (*f*) (G × 32). — Fig. 16 : Même objet, coupé 50 μ plus bas; section elliptique du soubassement des corps écailleux et de l'apex (G × 32). — Fig. 17 : Plantule de 5 mois; gaine cotylédonaire non figurée; « corps écailleux » et feuilles fort développés (G × 16).

n'ont pas plus la structure d'une feuille que celle d'un bourgeon ou d'un rameau.

Pearson affirme — incontestablement à tort ([3]) — que les « cônes latéraux » sont déjà ébauchés dans une graine mûre, avant germination. Mais inversement nous n'arrivons pas à comprendre que Rodin ([4]) n'ait pas identifié ces organes, pourtant évidents, dans des plantules de deux et six mois.

La plupart des auteurs admettent aussi que toute la « couronne » de la plante adulte provient de la croissance prolongée de ces « cotyledonary buds ». Or c'est là un problème distinct et que les auteurs ont souvent confondu avec le précédent. Les « corps écailleux » de valeur « foliaire » restent, de fait, longtemps séparés et identifiables, croissant en hauteur et plus encore en épaisseur, surtout, sans doute, par leur soubassement (*fig.* 7; plantule de trois ans). Mais la « couronne » de la plante âgée — c'est-à-dire l'ensemble des crêtes concentriques portant les rameaux fertiles et soulevées ultérieurement — est d'une autre nature morphologique et d'une autre origine.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

([1]) P. Martens, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 2265; *La Cellule*, 60, 1959, p. 168; 62, 1961, p. 5 et 63, 1963, p. 307; *Phytomorphology*, 11, 1961, p. 37.

([2]) F. O. Bower, *Quart. J. Micr. Sc.*, 21, 1881, p. 15, 571.

([3]) H. Pearson, *Ann. Bot.*, 24, 1910, p. 759; *Gnetales*, 1929, p. 19, Cambridge University Press.

([4]) R. Rodin, *Amer. J. Bot.*, 40, 1953, p. 371.

(*Institut Carnoy, Louvain, Belgique, Laboratoire de Cytologie et de Botanique.*)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Groupes ordonnés dont les éléments admettent une décomposition jordanienne généralisée.* Note (*) de M. **Dragoş Vaida**, présentée par M. Paul Montel.

On étudie les propriétés générales des groupes J-ordonnés.

Soit G un groupe ordonné et $P = \{u \in G \mid u \geqq 0\}$.

Définition 1. — *L'élément* $x \in G$ *admet une décomposition jordanienne généralisée si*

$$(1) \quad \exists\, u_x, v_x \in P, \qquad \textit{avec} \quad x = u_x - v_x \qquad \textit{et tels que} \quad 0 \leqq w \leqq u_x, \quad v_x \Rightarrow w \overset{*}{=} 0.$$

Le groupe G *sera dit* J-*ordonné* (*gr.* J-*o.*) *si* (1) *a lieu* $\forall x \in G$.

L'étude des gr. J-o. a été suggérée par un problème posé par P. Jaffard [(1), p. 227 et 268]. Le cas particulier des groupes multiréticulés filtrants (gr. m. f.) a été considéré par M. Benado [(2), (3)].

Un ensemble ordonné $\mathfrak{M}$, qui satisfait aux axiomes :

$$\mathfrak{M}_{NR}.1.\ \forall x, y \in \mathfrak{M},\ \exists M \in \mathfrak{M}, \quad \textit{avec } x, y \leqq M \ \textit{ et tel que } x, y \leqq M_1 \leqq M \Rightarrow M_1 = M;$$

$$\mathfrak{M}_{NR}.2.\ \forall x, y \in \mathfrak{M},\ \exists m \in \mathfrak{M}, \quad \textit{avec } m \leqq x, y \ \textit{ et tel que } m \leqq m_1 \leqq x, y \Rightarrow m = m_1,$$

sera dit NR-multitreillis.

Théorème 1. — *Le groupe* G *est gr.* J-*o. si et seulement si l'ensemble ordonné* G *est un* NR-*multitreillis.*

Définissons la multiunion

$$x \vee y = \{M \in \mathfrak{M} \mid x, y \leqq M \qquad \textit{et} \qquad x, y \leqq M_1 \leqq M \Rightarrow M_1 = M\};$$

la multisection $x \wedge y$ est définie par dualité. En posant

$$M\Upsilon\{x, y\} \ \rightleftarrows\ M \in x \vee y \qquad \text{et} \qquad \Sigma = \check{\Upsilon} \ \text{(dual)},$$

à tout gr. J-o. on peut attacher une (Υ, Σ)-structure géométrique hausdorffienne naturelle, fermée, saturée et à similitude [(4), p. 591-592].

Évidemment, (i_1) $\forall M \in (x \vee y) \vee z$, $x \vee M = M$, (i_2) $(\Omega \vee x) \vee y = \Omega$, $M \in x \vee y$, $M^* \in \Omega \vee M$ *et* $\Omega \neq M \Rightarrow M \neq M^*$, (i_3) *si* M *a les propriétés* $(\check{\star})$ $(M \vee x) \vee y = M$ *et* $(\check{\star}\check{\star})$ $M_1 \vee x = M_1 \vee y = M_1$ *et* $M_1 \vee M = M$ *impliquent* $M_1 = M$, *alors* $M \in x \vee y$.

Théorème 2. — *Un groupe abstrait* G *est gr.* J-*o. si et seulement s'il est muni d'une loi de composition* $\vee$ *définie sur* $G \times G$, *à valeurs dans la famille des parties non vides de* G, *idempotente, commutative, satisfaisant à* (i_1)-(i_3) *et*

telle que la loi de composition groupale soit bilatéralement distributive par rapport à $\vee$.

Pour les gr. J-o. on a des règles de calcul analogues à celles valables dans les groupes réticulés; par exemple,

$$x+(a\vee b)+y=(x+a+y)\vee(x+b+y)$$

et

$$x-(a\vee b)+y=(x-a+y)\wedge(x-b+y) \quad \text{et dual.}$$

Théorème 3. — *Tout gr.* J-o. G *est l'extension d'un semi-groupe bilatère* P *à élément nul, tel que* (i) $u+v=0\Rightarrow u=v=0$, (ii) $u+P=P+u$ *et tel que* (iii) *tout couple* $u, v\in P$ *possède une multiunion* $u\vee v\subseteq P$ *par rapport à l'ordre induit par* P *dans* G (*et dual*).

Le treillis associé à un groupe réticulé est distributif; d'une manière analogue, le NR-multitreillis attaché à un gr. J-o. possède des propriétés spéciales de ce type.

Proposition 1. — *Soit* G *un gr.*J-*o. Si* $a_1\vee b\subseteq a_2\vee b$, $(a_1\wedge b)\cap(a_2\wedge b)\neq\emptyset$ *et si* a_1 *et* a_2 *sont comparables, alors* $a_1=a_2$. *Si* G *est en plus archimédiquement ordonné,* $a_1\vee b=a_2\vee b$ *et* $a_1\wedge b=a_2\wedge b$ *impliquent* $a_1=a_2$.

Proposition 2. — *Soit* G *un gr. m. f. Si* $m\prec x$, $\forall m\in x\wedge y$, *alors* $y\prec M$, $\forall M\in x\vee y$. *Si* G *est modulaire* [(²), p. 329] *et* $x\leq z$, *alors la condition* (γ) $\exists m\in y\wedge z$, $\exists M\in x\vee y$ *et* $\exists h\in G$ *avec* $x, m\leq h\leq M$, z *est nécessaire et suffisante afin que* $[x\vee(y\wedge z)]\cap[(x\vee y)\wedge z]\neq\emptyset$.

Définition 2. — *Une fonction* $\rho(x, y)$, *définie sur* $G\times G$, *à valeurs dans la famille des parties non vides de* G, *sera dite multidistance si*

$$\rho(x, y)\geq 0, \quad 0\in\rho(x, y) \rightleftarrows x=y, \quad \rho(x, y)=\rho(y, x)$$

et

$$\rho(x, y)+\rho(y, z) \underset{\rightarrow}{\sqsupseteq} \rho(x, z) \quad (^6).$$

Si au lieu de l'inégalité du triangle, on a

$$\rho(x, y)+\rho(y, z)+\rho(x, y) \underset{\rightarrow}{\sqsupseteq} \rho(x, z),$$

$\rho(x, y)$ *sera dite multidistance généralisée.*

Définition 3. — *Soit* G *un gr. m. f. satisfaisant à* (I²) $2x\geq 0\Rightarrow x\geq 0$. *La suite* $\{x_n\}$ (*m*)-*converge vers* x, *s'il existe une suite* $\{r_n\}\downarrow 0$, *telle que* $r_n \underset{\rightarrow}{\sqsupseteq} \rho(x_n, x)$.

Théorème 4. — *Dans un gr. m. f.* G *satisfaisant à* (I²),

$$\rho(x, y)=(x-y)\vee(y-x)$$

est une multidistance généralisée et la (*m*)-*convergence coïncide avec la* (*o*)-*convergence. Si, en plus,* G *est commutatif,* $\rho(x, y)$ *est une multidistance.*

Proposition 3. — *Soit* G *un gr. m. f. vérifiant la condition*

$$2a=0 \Rightarrow a=0 \quad (O)$$

et tel que son multitreillis soit distributif [([2]), p. 338] (D). *Dans ces hypothèses, si* p *et* q *sont éléments extrémaux distincts,* $p \wedge q = 0$.

PROPOSITION 4. — *Si* G *est un gr. m. f.,* $a \wedge b = 0$ *et* $c \geqq 0$ *impliquent* $a \wedge c = a \wedge (b + c)$.

On obtient la généralisation suivante du travail ([3]).

THÉORÈME 5. — *Pour qu'un groupe* G *soit isomorphe à une somme directe de groupes* Z, *il faut et il suffit que* G *soit filtrant et qu'il satisfasse aux conditions* (O.), (D.) *et*

(MIN) *Tout sous-ensemble non vide de* P *contient un élément minimal.*

Pour la démonstration, on poursuit le raisonnement classique et l'on déduit que G est engendré par la famille des éléments extrémaux. En vertu du lemme 3.4 de [([3]), p. 266-267], G est commutatif. Les propositions 3 et 4 assurent l'impossibilité d'une relation de la forme $p \leqq q_1 + q_2 + \ldots + q_n$, où p et q_j ($j = 1, 2, \ldots, n$) sont éléments extrémaux distincts.

Pour les applications, notons la

PROPOSITION 5. — *Si* G *est un gr.* J-o., *chacune des conditions suivantes est équivalente à la réticularité :*

(i) G *possède la propriété d'interpolation de F. Riesz;*

(ii) *Pour tout* u, $v \in$ P, *on a* $u \vee v \leqq u + v$.

Exemple. — En vertu du théorème 3, le groupe de divisibilité attaché à un corps de nombres algébriques R (θ) est un gr. m. f. vérifiant (I^2) et (MIN).

P. Jaffard [([1]), p. 268] pose les problèmes de l'existence des gr. J-o. autres que les groupes réticulés et de l'existence d'un corps semi-valué par un tel groupe; il résulte, de l'exemple donné, que la réponse à ces deux questions est affirmative.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

([1]) P. JAFFARD, *J. Math. pures et appl.*, 32, 1953, p. 203-280.

([2]) M. BENADO, *Czechoslov. Math. J.*, 5 (80), n° 3, 1955, p. 308-344.

([3]) M. BENADO, *Bul. St. Mat. Fiz.*, 6, n° 2, 1954, p. 263-270.

([4]) M. BENADO, *Proc. Jap. Acad.*, 36, n° 9, 1960, p. 590-594.

([5]) D. VAIDA, *I. F. A.*, EC-2, août 1963.

([6]) A $\underset{\rightarrow}{\sqsupseteq}$ B si et seulement si $\forall a \in$ A, $\exists b \in$ B, avec $a \geqq b$.

(*Institut de Physique atomique, Bucarest,* B. P. n° 35.)

ALGÈBRE. — *Propriétés homologiques de certains anneaux et modules.* Note (*) de M[lle] **Lucette Dutheil** †, présentée par M. René Garnier.

Propriétés homologiques des modules (resp. anneaux) dont tout sous-module (resp. idéal) projectif est facteur direct.

Dans cette Note tous les anneaux sont commutatifs et noethériens, tous les modules sont de type fini et unitaires. Les premières propriétés des anneaux et modules ∇ ont été données dans deux Notes précédentes [1].

Proposition 1. — *Soit* A *un anneau dont tout idéal soit de dimension homologique nulle ou infinie. Alors tout* A-*module est de dimension homologique nulle ou infinie.*

On se sert du fait que, si A est local, et si tout idéal de A est de dimension homologique nulle ou infinie, alors A/I est un anneau ∇ pour tout idéal projectif I de A; en particulier, A lui-même est ∇. Plus généralement on montre que si A est un anneau local dont tout idéal est de dimension homologique $\leq n$ ou infinie, et si I est un idéal tel que $dh_A(I) = n$, alors A/I est ∇, et l'on a $dh_A(E/IE) \leq n+1$ ou $dh_A(E/IE) = \infty$ pour tout A-module E.

Corollaire. — *Soit* A *un anneau. Les conditions suivantes sont équivalentes :*

a. tout idéal de A *est de dimension homologique nulle ou infinie;*

b. pour qu'un idéal I *de* A *soit projectif, il faut et il suffit que son dual* I^* *soit projectif;*

c. pour qu'un A-*module soit projectif, il faut et il suffit que son dual le soit.*

La démonstration utilise le fait suivant : si $o \to M' \to M \to M'' \to o$ est une suite exacte, et si M′ et M″ sont des modules ∇, alors tout sous-module projectif P de M tel que $N \cap M' = o$ est facteur direct de M.

Remarques. — 1° On montre que si A est un anneau ∇ et M un A-module projectif, alors tout sous-module projectif de type fini de l'algèbre symétrique S (M) [resp. extérieure ∇ (M)] est facteur direct.

2° Soit A un anneau intègre. Alors les modules ∇ triviaux sont les A-modules de torsion. De plus, si A est un anneau de Dedekind, les A-modules ∇ de type fini sont ∇ triviaux.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(1) L. Dutheil, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3098 et 256, 1963, p. 4570.

(*Faculté des Sciences de Paris.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certains systèmes hyperboliques non linéaires.* Note (*) de M. **Jacques-Louis Lions**, présentée par M. Henri Villat.

On montre que le problème de Cauchy est bien posé pour certains systèmes hyperboliques non linéaires du premier ordre [(1), (2)].

1. Théorème. — *Soient*

$$\| A^i(x, t) = \| A^i_{jk}(x, t) \| \quad [i = 1, \ldots, n \; (n \geqq 2), j, k = 1, \ldots, N],$$
$$x = \{ x_1, \ldots, x_n \}, \qquad t \in (0, T) \qquad \text{et} \qquad R_k \quad (k = 1, \ldots, k_0),$$

$n + k_0$ *matrices* (N, N), *réelles ou complexes*, N *quelconque. On suppose que*

$$(1) \quad \begin{cases} A^i_{jk} \in L^\infty(K \times (0, T)), \qquad \dfrac{\partial}{\partial x_r} A^i_{jk} \in L^\infty(K \times (0, T)) \\ \qquad \textit{pour tout } i, j, k, r \textit{ et tout compact } K \textit{ de } R^n, \\ \textit{et} \qquad A^i(x, t) = (A^i(x, t))^*, \end{cases}$$

$$(2) \qquad R_k \geqq 0 \quad \textit{pour tout } k.$$

Soient

$$u_0 = u_0(x) = \{ u_{0j}(x) \}, \qquad f = f(x, t) = \{ f_j(x, t) \} \quad (j = 1, \ldots, N),$$

avec

$$u_{0j} \in L^2(K), \qquad f_j \in L^2(K \times (0, T)) \quad \textit{pour tout } K.$$

Il existe une fonction $u = u(x, t) = \{ u_j(x, t) \}$ *et une seule, telle que :*

$$(3) \qquad u_j \in L^\infty(L^2(K)) \quad (^3), \qquad (R_k u)_j \in L^4(K \times (0, T)) \quad \textit{pour tout } K,$$

$$(4) \qquad u' + \sum_{i=1}^{n} A^i(x, t)\, D_i u + \sum_{k=1}^{k_0} \langle R_k u(x, t), R_k u(x, t) \rangle R_k^2 u = f \quad (^4),$$

$$(5) \qquad u_j(x, 0) = u_{0j}(x) \qquad (j = 1, \ldots, N) \quad (^5).$$

Si $n = 2$, *l'énoncé est valable si l'on suppose en outre que* $\sum_{k=1}^{k_0} \zeta_k R_k$ *est inversible pour des* ζ_k *convenables*, réels ou complexes selon que les fonctions considérées sont à valeurs réelles ou complexes.

2. Dans la suite nous démontrons le

Lemme. — *Hypothèses du théorème avec les* A^i *constantes. L'analogue du théorème est vrai en remplaçant* K *par* R^n *dans l'énoncé* (les fonctions qui étaient localement L^2 ou L^4 le sont maintenant globalement).

3. La démonstration du lemme s'étend au cas des matrices $A^i(x, t)$ variables en utilisant, entre autres, le lemme de Friedrichs (6); pour l'unicité et l'existence sans conditions de croissance à l'infini, on utilise le procédé de double régularisation donné en 3.4 ci-dessous.

3.1. On simplifie encore un peu en prenant $k_0 = 1$; on écrit R au lieu de R_1. On pose

$$F(u) = \langle Ru, Ru \rangle Ru.$$

La propriété essentielle, qu'on conservera dans les généralisations (possibles) est que

$$\mathrm{Re} \langle F(u) - F(v), Ru - Rv \rangle \geqq 0,$$

3.2. Soient

$$w_1, \ldots, w_m, \ldots, w_j \in (H^1 \cap L^4)^N \quad (^7),$$

$w_1, \ldots, w_m$ étant linéairement indépendants quel que soit m et les combinaisons linéaires des w_j denses dans $(H^1 \cap L^4)^N$. On pose

$$\Lambda u = u' + \sum_{i=1}^{n} A^i D_i u + R F(u), \qquad Lu = \Lambda u - RF(u).$$

Soit $u_m(t) = \sum_{i=1}^{m} g_{im}(t) w_i$ solution de

$$(6) \qquad (Lu_m(t), w_j) + (F(u_m(t)), w_j) = (f(t), w_j) \qquad (j = 1, \ldots, m) \quad (^8),$$

$$(7) \qquad u_m(0) = u_{0m}, \; u_{0m} = \sum_{j=1}^{m} {}_{jm} w_j \to u_0 \quad \text{dans } (L^2)^N \text{ lorsque } m \to \infty.$$

Cela définit u_m dans $(0, T)$, u_m (resp. Ru_m) demeurant, lorsque $m \to \infty$, dans un ensemble borné de fonctions continues de $[0, T]$ dans $(L^2)^N$ [resp. de $L^4((L^4)^N)$ = fonctions L^4 de $(0, T) \to (L^4)^N$]. On peut donc extraire une suite u_ν telle que

$$(8) \quad \begin{cases} u_\nu \to u \quad \text{dans } L^\infty((L^2)^N) \text{ [dual faible de } L^1((L^2))^N)], \qquad Ru_\nu \to Ru \quad \text{dans } L^4((L^4)^N \text{ faible}, \\ F(u_\nu) \to g \quad \text{dans } L^{\frac{4}{3}}\left(\left(L^{\frac{4}{3}}\right)^N\right) \text{ faible}, \quad u_\nu(T) \to \chi \quad \text{dans } (L^2)^N \text{ faible.} \end{cases}$$

Passant à la limite dans (6), on obtient

$$(9) \qquad Lu + Rg = f;$$

on montre que $u(0)$ et $u(T)$ ont un sens et que $u(0) = u_0$, $u(T) = \chi$. Reste à montrer que

$$Rg = RF(u).$$

3.3. On pose

$$\Psi_0 = \left\{ \psi \mid \psi = \sum_{\text{finie}} \psi_j \otimes w_j, \; \psi_j \text{ une fois continûment différentiable dans } [0, T] \right\},$$

$$\Psi = \{ \psi \mid \psi \in L^2((L^2)^N), \; R\psi \in L^4((L^4)^N \},$$

$$X(u_m, \psi) = \int_0^T (\Lambda u_m - \Lambda\psi, u_m - \psi)\, dt + \frac{1}{2} | u_{0m} - \psi(0) |^2 \qquad (\psi \in \Psi_0),$$

$$Y(u_m, \psi) = \mathrm{Re} \int_0^T (f - \Lambda\psi, u - \psi)\, dt + \frac{1}{2} | u_0 - \psi(0) |^2 \qquad (\psi \in \Psi_0).$$

On vérifie (3.1 intervient ici) que

(10) $$\operatorname{Re} X(u_m, \psi) \geqq \frac{1}{2} | u_m(T) - \psi(T) |^2.$$

Pour $m = \nu$ assez grand, ψ fixé, on calcule $X(u_m, \psi)$ avec (6) et utilisant (7), (8) on déduit de (10) que

(11) $$Y(u, \psi) \geqq \frac{1}{2} | u(T) - \psi(T) |^2 \quad \text{pour tout } \psi \in \Psi_0.$$

3.4. On utilise maintenant une double régularisation. Si $\rho = \rho(x)$ est C^∞ à support compact, paire, destinée à tendre vers δ = masse 1 à l'origine, et si l'on pose $u \star \rho = \{ u_j \star \rho \}$, on a

(12) $$Y(u, \psi) = \lim Y_\rho(u, \psi), \qquad \psi \in \Psi_0, \quad \rho \in \delta,$$

où

$$Y_\rho(u, \psi) = \operatorname{Re} \int_0^T (f - A\psi, u \star \rho \star \rho - \psi \star \rho \star \rho)\, dt + \frac{1}{2} | u_0 \star \rho - \psi(0) \star \rho |^2.$$

Mais on montre [9] qu'on peut, dans $Y_\rho(u, \psi)$, calculer les intégrales terme à terme; grâce à la double régularisation, il y a de nombreuses simplifications

$$Y_\rho(u, \psi) = \operatorname{Re} \int_0^T (Rg - R F(\psi), u \star \rho \star \rho - \psi \star \rho \star \rho)\, dt + \frac{1}{2} | u_0 \star \rho - \psi(0) \star \rho |^2.$$

On peut passer à la limite dans cette expression et (11) et (12) entraînent

(13) $$\operatorname{Re} \int_0^T (Rg - R F(\psi), u - \psi)\, dt \geqq 0 \qquad (\psi \in \Psi_0).$$

Par prolongement par continuité, (13) vaut pour tout $\psi \in \Psi$.

3.5. On prend dans (13), $\psi = u - \xi v$, $v \in \Psi$, $\xi > 0$. On divise par ξ. Il vient

(14) $$\operatorname{Re} \int_0^T (Rg - R F(u - \xi v), v)\, dt \geqq 0 \qquad (v \in \Psi).$$

Faisant tendre ξ vers zéro dans (14), on obtient

$$\operatorname{Re} \int_0^T (Rg - R F(u), v)\, dt = 0 \quad \text{pour tout } v \in \Psi,$$

d'où $Rg = R F(u)$ [10].

C. Q. F. D.

4. Remarque. — Dans le cas de problèmes mixtes, pour certains systèmes, on pourra appliquer deux fois un opérateur (remplaçant la convolution par ρ) tendant vers l'identité, régularisant, et conservant les conditions aux limites.

5. REMARQUE. — L'idée d'utiliser (10) pour certains systèmes *paraboliques* est due à M. F. Browder ([11]). Le procédé précédent, techniquement différent de celui de M. Browder, se simplifie alors sensiblement (en particulier la double régularisation est alors inutile). Des résultats voisins ([12]), toujours pour les cas paraboliques, ont été antérieurement obtenus par M. I. M. Visik ([13]), par des méthodes différentes.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

([1]) La forme de la non-linéarité et des exemples pratiques de telles situations m'ont été signalés par M. C. H. Wilcox au Mathematical Research Center de l'Université de Wisconsin. Des problèmes non linéaires de types voisins ont été étudiés récemment par K. JORGENS, *Math. Z.*, 77, 1961, p. 295-308; I. E. SEGAL, *Bull. Soc. Math. France*, 91, 1693, p. 129-135 et par W. STRAUSS et J.-L. LIONS, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4343 et 5045.

([2]) Il s'agit de résultats globaux en la variable de temps. Pour des résultats locaux, pour des systèmes beaucoup plus généraux, *cf.* J. LERAY, Notes de Princeton, 1952. *Cf.* aussi PH. A. DIONNE, *Coll. C. N. R. S.*, Paris, 1962, éditions C. N. R. S., 1963, p. 23-31.

([3]) I. e. mesurable et borné en $t \in (0, T)$, de carré sommable en $x \in K$.

([4]) $u' = (\partial/\partial t)\, u$, $D_i u = (\partial/\partial x_i)\, u$, $\langle v, w \rangle = \sum_{i=1}^{N} v_i \overline{w}_i \left(\text{ou} \sum_{i=1}^{N} v_i w_i \text{ dans le cas réel} \right)$; les dérivées sont prises au sens des distributions.

([5]) On montre que ceci a un sens.

([6]) K. O. FRIEDRICHS, *Comm. Pure Appl. Math.*, 7, 1954, p. 345-392.

([7]) $H^1 = \{ \varphi \mid \varphi, D_i \varphi \in L^2 \}$;
$H^1 \cap L^4 = H^1$ si $n = 3$ ou 4; $E^N = E \times E \times \ldots \times E$, N facteurs.

([8]) $(u, v) = \int_{R^n} \langle u(x), v(x) \rangle \, dx$;

$(u(t), v) = \int_{R^n} \langle u(x, t), v(x) \rangle \, dx$; $|u|^2 = (u, u)$.

([9]) La dimension intervient ici où l'on utilise le théorème de Sobolev (*Mat. Sbornik*, 45, 1938, p. 471-496). Cela explique la nécessité (?) de l'hypothèse supplémentaire faite lorsque $n = 2$.

([10]) Ce procédé est emprunté à la démonstration du théorème 4, p. 344 de G. MINTY, *Duke Math. J.*, 29, 1962, p. 341-346.

([11]) F. E. BROWDER, *Non linear Parabolic boundary value problems*; *Strongly non linear parabolic boundary value problems* (sous presse).

([12]) Il n'y a pas, semble-t-il, de relations d'inclusion entre les divers résultats.

([13]) I. M. VISIK, *Doklady*, 140, 1961, p. 998-1001; *Mat. Sbornik*, 59, n° 101, 1962, p. 289-325.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Prolongement de groupoïde de Lie.* Note de M. **Ngô Van Quê**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Cette Note peut être considérée comme faisant suite à une Note de C. Ehresmann [1], en appliquant les idées de cet auteur dans l'étude du groupoïde associé à une G-structure.

Soit Π un groupoïde dont a, b sont respectivement des projections sur l'espace B comme unité à gauche et à droite.

DÉFINITION 1. — Π est un groupoïde de Lie s'il est muni d'une structure différentiable [2] compatible avec sa structure de groupoïde et telle que ce soit un espace fibré différentiable par la projection (a, b) sur la variété $B \times B$.

Si G est le groupe d'isotropie de Π, en un point x_0 de B, alors G est un groupe de Lie et Π est l'espace fibré sur B de fibre G associé à l'espace fibré principal produit $E(B, G) \times E(B, G)$, le groupe $G \times G$ opérant sur G suivant la loi

$$(g, g')\, g_0 = g^{-1} . g_0 . g'.$$

Π est donc isomorphe au groupoïde des isomorphismes de fibres sur fibres de l'espace fibré différentiable E (B, G). Nous disons que Π est associé à E (B, G) et réciproquement.

DÉFINITION 2. — Un sous-groupoïde Φ d'un groupoïde de Lie Π est un sous-groupoïde de Lie si Φ est aussi un sous-espace fibré différentiable de Π sur $B \times B$.

Le sous-groupoïde de Lie Φ est aussi un groupoïde de Lie et il est associé à un sous-espace fibré principal différentiable de E (B, G) associé à Π. Et nous disons inversement :

DÉFINITION 3. — Π et Φ étant deux groupoïdes de Lie de même espace d'unités B, Π est un prolongement de Φ s'il existe $B \times B$-morphisme de fibré différentiable de Π « sur » Φ, qui soit aussi un morphisme de groupoïdes.

1. Soit donc Φ, un sous-groupoïde de Lie de Π^1 (V), le groupoïde des jets inversibles d'ordre 1 de la variété différentiable V sur elle-même [3]. A Φ, il est associé l'espace E (V, G), l'espace de repères d'une G-structure sur V. Désignons avec la notation habituelle J^1 (V, Φ) l'espace des jets d'ordre 1 de V dans Φ, et respectivement par α et β les applications « source » et « but » de cet espace.

DÉFINITION 4. — Le prolongement holonome de Φ est le sous-ensemble Φ^1 de J^1 (V, Φ) tel que le jet X est dans Φ^1 si et seulement si :

1° $aX = j^1_{\alpha(X)}$;

2° $bX = \beta(X)$,

aX et bX étant notés au sens habituel de composition des jets et $j^1_{\alpha(X)}$ désignant le jet de l'application identique au point α (X), X et X′ étant

deux éléments de Φ^1 tels que $b.\beta(X) = \alpha(X')$, posons

$$X.X' = (X'bX).X,$$

le deuxième membre a un sens en désignant par le point la composition dans le groupoïde de Lie Φ, et c'est encore un élément de Φ^1.

PROPOSITION 1. — *Muni de cette loi de composition,* Φ^1 *est un groupoïde de Lie sur* V, *comme espace des unités, avec des projections* α *et* $b.\beta$. Φ^1 *est un prolongement du groupoïde de Lie* Φ.

En effet, Φ étant localement isomorphe à $R_n \times R_n \times G$ avec la loi de composition

$$(z, y, g').(y, x, g) = (z, x, g'g),$$

Φ est localement isomorphe à $R_n \times R_n \times G^1$ avec une loi de composition identique, le rôle de G étant joué par G^1. Nous désignons par G^1 le groupe extension de G par le groupe abélien $N = \mathrm{Hom}(R_n, \mathfrak{G})$, l'ensemble des applications linéaires de R_n dans l'algèbre de Lie des champs vecteurs invariants à gauche sur G

$$1 \to N \to G^1 \to G \to 1,$$

extension non essentielle avec G opérant comme automorphisme sur N par la loi $C \times N \to N$,

$$(g, \pi) \to \tilde{g}.\pi,$$

$\tilde{g}.\pi$, s'appliquant sur u, un élément de R, donne adj $g\,\pi\,(g^{-1}\ u)$.

PROPOSITION 2. — E^1, *l'espace fibré principal associé à* Φ^1, *est par le morphisme de prolongement un espace de repères qui détermine une* N-*structure sur l'espace de* E (V, G).

N est représenté linéairement sur $R_m = R_n \times \mathfrak{G}$, ainsi

$$\pi(u, a) = (u, a + \pi(u)).$$

COROLLAIRE. — E^1 *est le fibré de connexion sur* E (V, G).

De façon précise, les sections de l'espace E dans E^1 correspondent biunivoquement avec l'ensemble des connexions sur E (V, G).

Remarque. — Le sous-groupoïde de Lie de Π^1 (E), associé à la N-structure précédente est l'ensemble des jets de la forme $(X_z^1 p).j_z^1$, où p est la projection de E sur V et le point l'opération de Φ sur E (V, G).

2. Rappelons qu'un germe de solution de Φ est un difféomorphisme φ d'un ouvert $\mathfrak{U}$ de V sur un autre ouvert $\mathfrak{V}$, tel que pour tout x dans $\mathfrak{U}$, $j_x^1\varphi$ est un élément de Φ. Alors, l'application σ, déterminée sur $\mathfrak{U}$, qui fait correspondre à x le jet $j_x^1\varphi$, est différentiable; et le jet $j_x^1\sigma$, qui sera dit « intégral », est dans Φ^1.

D'autre part, désignons par $\Phi^{(1)}$ un sous-groupoïde de Lie de Φ^1, qui sera encore un prolongement de Φ, et localement isomorphe à $R_n \times R_n \times G^{(1)}$,

où $G^{(1)}$ est l'extension de G par le sous-groupe $N^{(1)}$ de $N = \mathrm{Hom}(R_n, \underline{G})$ $N^{(1)}$ est généralement appelé le groupe déduit de G, c' est l'ensemble des éléments π de N tels que x et y étant deux éléments de R_n on ait

$$\pi(x)\, y = \pi(y)\, x.$$

PROPOSITION 3. — *L'ensemble des « jets intégraux »* $\tilde{\Phi}$ *est un sous-groupoïde de* Φ^1. *Il est contenu dans un sous-groupoïde de Lie* $\Phi^{(1)}$ *dans les deux cas suivants :*

1° *La* G-*structure déterminée par* Φ *est presque transitive, autrement dit à tenseur de structure constant* ([4]);

2° *Le groupe* G *est tel que l'espace* $A(\mathfrak{G} \otimes R_n^*)$, A *étant l'opération d'antisymétrisation, admette dans* $R_n \otimes R_n^* \wedge R_n^*$ *un supplémentaire invariant par l'opération canonique de* G *sur* $R_n \otimes R_n^* \wedge R_n^*$.

Dans le cas où Φ est un système « involutif complètement intégrable » (au sens d'É. Cartan), on peut démontrer que $\tilde{\Phi}$ est exactement $\Phi^{(1)}$. Par exemple, pour $\Pi^1(V)$, $\tilde{\Pi}^1(V)$ est $\Pi^{1(1)}(V)$, isomorphe à $\Pi^2(V)$.

Et si $N^{(1)} = 0$, $\Phi^{(1)}$ est le plus petit prolongement de Φ contenant $\tilde{\Phi}$. Dans ce cas, comme $\Phi^{(1)}$ détermine canoniquement sur E (V, G) une $N^{(1)}$-structure, subordonnée à la N-structure de la proposition 2, nous avons ce corollaire :

COROLLAIRE. — *Sous une des deux hypothèses de la proposition* 3, *et si le groupe* G *est de type* 1 ($N^{(1)} = 0$), *il existe sur* E (V, G) *une connexion invariante par tous les* G-*automorphismes locaux* ([1]) *de la variété* V.

([1]) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1755.

([2]) Nous sommes dans la catégorie des variétés différentiables de C^r et paracompactes.

([3]) C. EHRESMANN, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 598.

([4]) D. BERNARD, *Thèse*, Paris, 1960; NGÔ VAN QUÊ, *Structure locale et structure infinitésimale*, Collège de France, polycopié, 1962.

(*Institut Henri Poincaré, Paris*, 5e).

MÉCANIQUE. — *Existence et stabilité de certaines solutions périodiques multiformes d'une équation de Duffing.* Note (*) de MM. **José Argémi** et **Henri Juricic**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'étude numérique des solutions périodiques d'une équation de Duffing et de leurs modifications en fonction de la fréquence excitatrice fait apparaître des phénomènes que la théorie de l' « équivalent harmonique » ne permet pas de prévoir. On signale, en particulier, la possibilité d'existence simultanée de deux solutions stables comprenant des harmoniques pairs et impairs et d'une solution instable formée seulement d'harmoniques impairs.

L'équation de Duffing :

$$\ddot{x} + a\dot{x} + kx + \lambda x^3 = \mathrm{E}\cos\omega t, \tag{1}$$

ramenée au système équivalent :

$$\frac{dx}{d\varphi} = y, \qquad \frac{dy}{d\varphi} = \frac{1}{\omega^2}(\mathrm{E}\cos\varphi - kx - \lambda x^3) - \frac{a}{\omega}y, \tag{2}$$

où $\varphi = \omega t$, est intégrée numériquement par la méthode de calcul « pas à pas », avec des développements de Taylor de Δx et Δy limités au deuxième ordre. Le pas d'intégration $\Delta\varphi$ est choisi assez petit pour assurer une précision ne laissant aucun doute sur les propriétés qualitatives des solutions.

La périodicité d'une solution résulte de l'annulation simultanée des deux quantités $\mathrm{F} = x(2\pi) - x(0)$ et $\mathrm{G} = y(2\pi) - y(0)$, considérées comme des fonctions des conditions initiales $x(0) = u$ et $y(0) = v$. Le calcul des dérivées partielles de F et G par rapport à u et v, par intégration numérique de l'équation aux variations de (1), permet de trouver, à l'aide de la méthode de Newton, les valeurs de u et v qui conduisent à $\mathrm{F} = \mathrm{G} = 0$. La convergence des solutions vers la solution stationnaire ainsi trouvée s'étudie suivant la méthode stroboscopique de N. Minorsky [1]. Le caractère de stabilité de cette solution se déduit de l'observation du signe du jacobien $\partial(\mathrm{F}, \mathrm{G})/\partial(u, v)$ et de la divergence $(\partial\mathrm{F}/\partial u) + (\partial\mathrm{G}/\partial v)$ selon la théorie de H. Poincaré [[2], [3]].

Les calculs ont été effectués sur une calculatrice arithmétique (C.A.B. 500) avec les valeurs suivantes des coefficients :

$$a = 1, \qquad k = 2, \qquad \lambda = 1, \qquad \mathrm{E} = 72, \qquad 0,3 < \omega < 8,8.$$

Parmi les diverses informations numériques que comporte l'ensemble des résultats, nous avons choisi, pour caractériser chaque solution, la valeur A du plus haut maximum de x. Pour les solutions symétriques (composées seulement d'harmoniques de rangs impairs), le nombre A est l'amplitude de crête. Les variations de A, considéré comme une fonction de ω, sont représentées sur la figure 1, où l'on a reporté, pour comparaison (en trait mixte), la courbe de réponse fournie par la théorie de Krylov et Bogolioubov [4] dans l'approximation de l' « équivalent harmonique », limitée au premier ordre.

On peut faire les observations suivantes :

1° Pour des ω assez grands, la courbe réelle tend vers la courbe de réponse donnée par l' « équivalent harmonique », ce qui traduit l'abaissement progressif du taux d'harmoniques. En particulier, les deux fréquences de saut, correspondant aux tangentes verticales de la courbe A (ω), s'accordent assez bien avec celles de la théorie approchée. Nous avons construit des solutions périodiques correspondant à l'arc intermédiaire (tracé en trait interrompu) et nous avons vérifié qu'il s'agissait bien de solutions instables (« cols » de la théorie de H. Poincaré) ([5]).

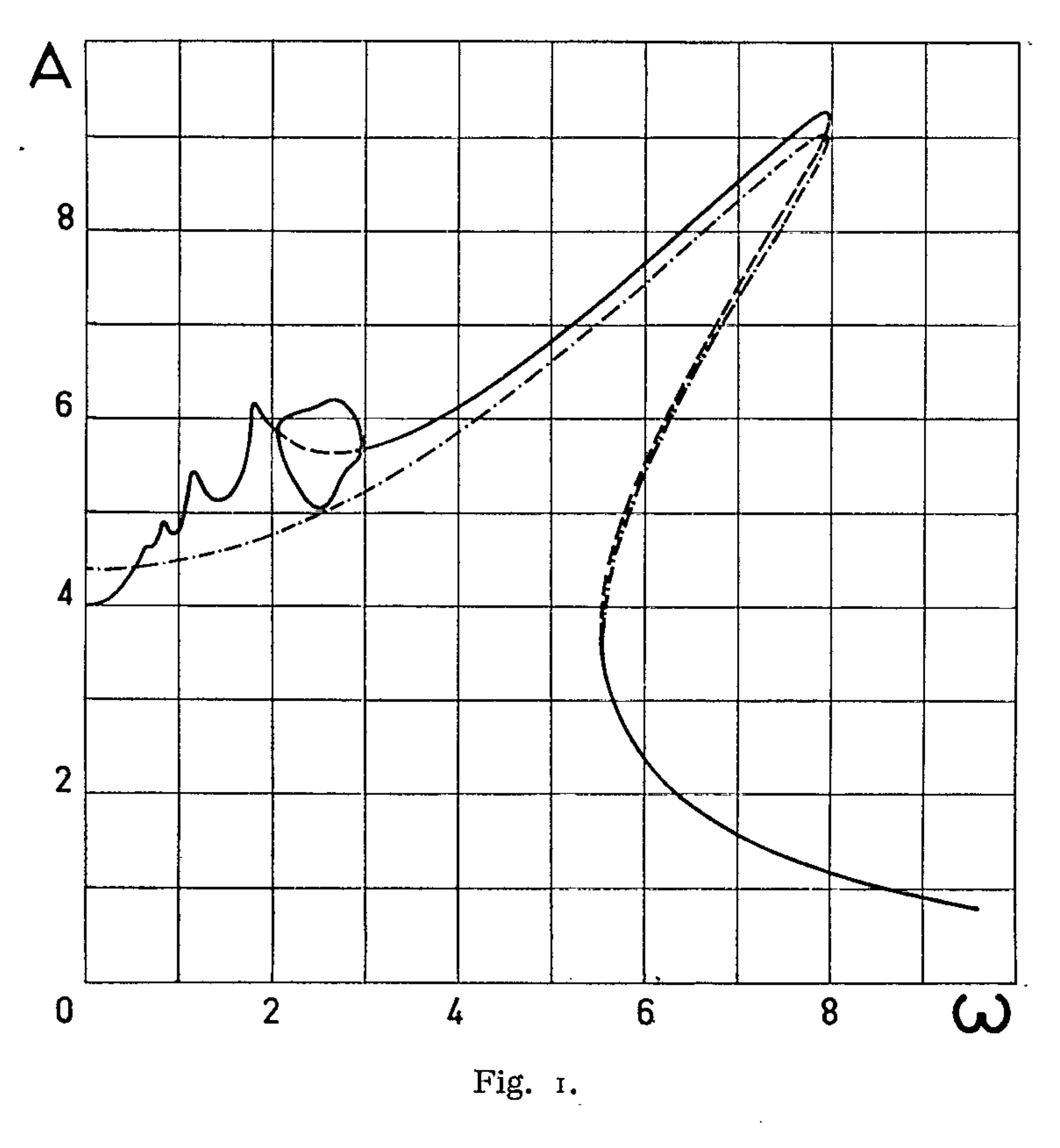


Fig. 1.

2° Aux basses fréquences, les taux d'harmoniques sont très importants, et la courbe de réponse réelle, beaucoup plus accidentée, montre un certain nombre de « résonances secondaires ». Ces dernières sont liées à la prédominance, dans $x(t)$, d'un harmonique dont le rang est d'autant plus élevé que la fréquence excitatrice est plus basse.

3° Enfin, dans une zone intermédiaire entre la résonance fondamentale et la résonance secondaire due à l'harmonique trois, on observe l'apparition des harmoniques pairs, alors que partout ailleurs il n'y a que des harmoniques impairs.

Posons $x(t) = I + P$, où I désigne la somme des harmoniques impairs, et P la somme des harmoniques pairs. Il est aisé de montrer que, si $I + P$ est solution de (1), $I - P$ est aussi solution. Lorsque $P \equiv 0$, les deux solu-

tions n'en font qu'une, symétrique par rapport à O dans le plan de phases (x, y). Lorsque $P \neq 0$, elles se dissocient mais restent symétriques l'une de l'autre, tout en étant individuellement dissymétriques. Un cas semblable d'existence d'harmoniques pairs dans une équation du même type a été signalé par Young [cité par W. S. Loud (6)].

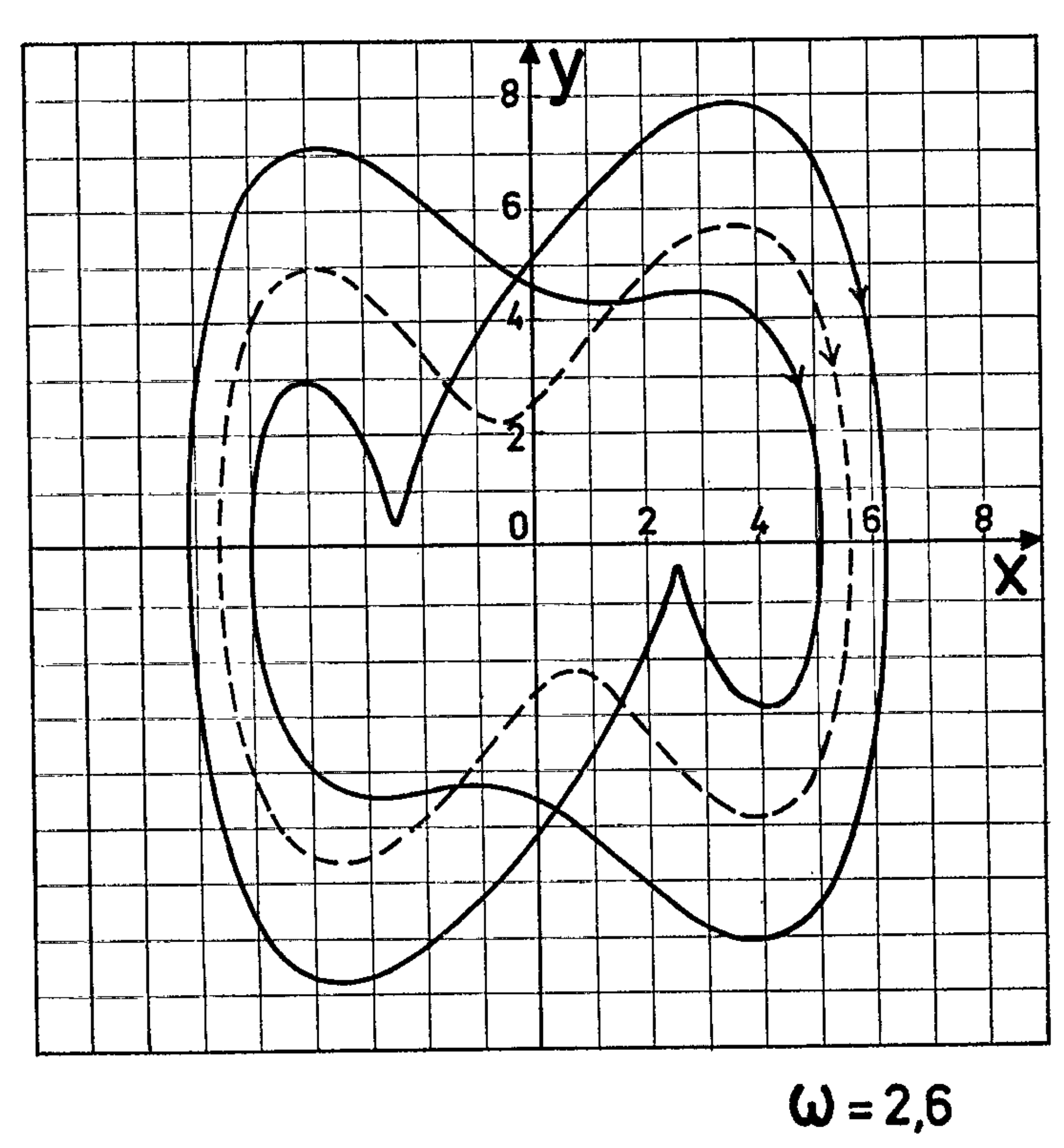


Fig. 2.

Conjointement aux deux solutions précédentes, qui sont stables, existe une troisième solution, qui est instable et symétrique. La figure 1 donne, pour chaque valeur de ω comprise dans cette zone, les valeurs de A correspondant aux trois solutions distinctes. La figure 2 représente ces trois solutions dans le plan de phases, pour une valeur choisie de ω.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) N. Minorsky, *Non linear oscillations*, D. van Nostrand Co., Inc., Princeton (N. J.), 1962, p. 390-415.

(2) H. Poincaré, *J. Math. pures et appl.*, 1881-1886.

(3) L. Sidériadès, *Ann. Télécom.*, 14, 1959, p. 185-207.

(4) N. Krylov et N. Bogolioubov, *Introduction to Nonlinear Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1943.

(5) Ch. Hayashi, *Forced Oscillations in non-linear systems*, Nippon Printing and Publishing Co., Osaka, 1953, p. 81-105.

(6) W. S. Loud, *J. Math. and Phys.*, 34, n° 3, 1955, p. 173.

(Faculté des Sciences et Laboratoire de Dynamique théorique, Centre de Recherches physiques,
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille*, 9e.)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Étude expérimentale du clapotis plan non linéaire au voisinage de la résonance.* Note (*) de M. **Clovis Marcou**, transmise par M. Henri Villat.

Considérons une cuve parallélépipédique de longueur L, ouverte par le haut, à parois lisses, à fond horizontal, remplie d'eau de hauteur h à l'état de repos. Une des parois verticales de la cuve est animée d'un mouvement sinusoïdal de translation horizontale de période T_0 et d'amplitude ε. Quand ε est assez petit, on excite ainsi dans la cuve une oscillation périodique plane du liquide; on note $4a$ la dénivellation maximale, entre le creux et la crête de la surface libre.

Posons

$$\sigma = \frac{2\pi}{T} \quad \text{et} \quad K = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\lambda \text{ ayant la dimension d'une longueur}),$$

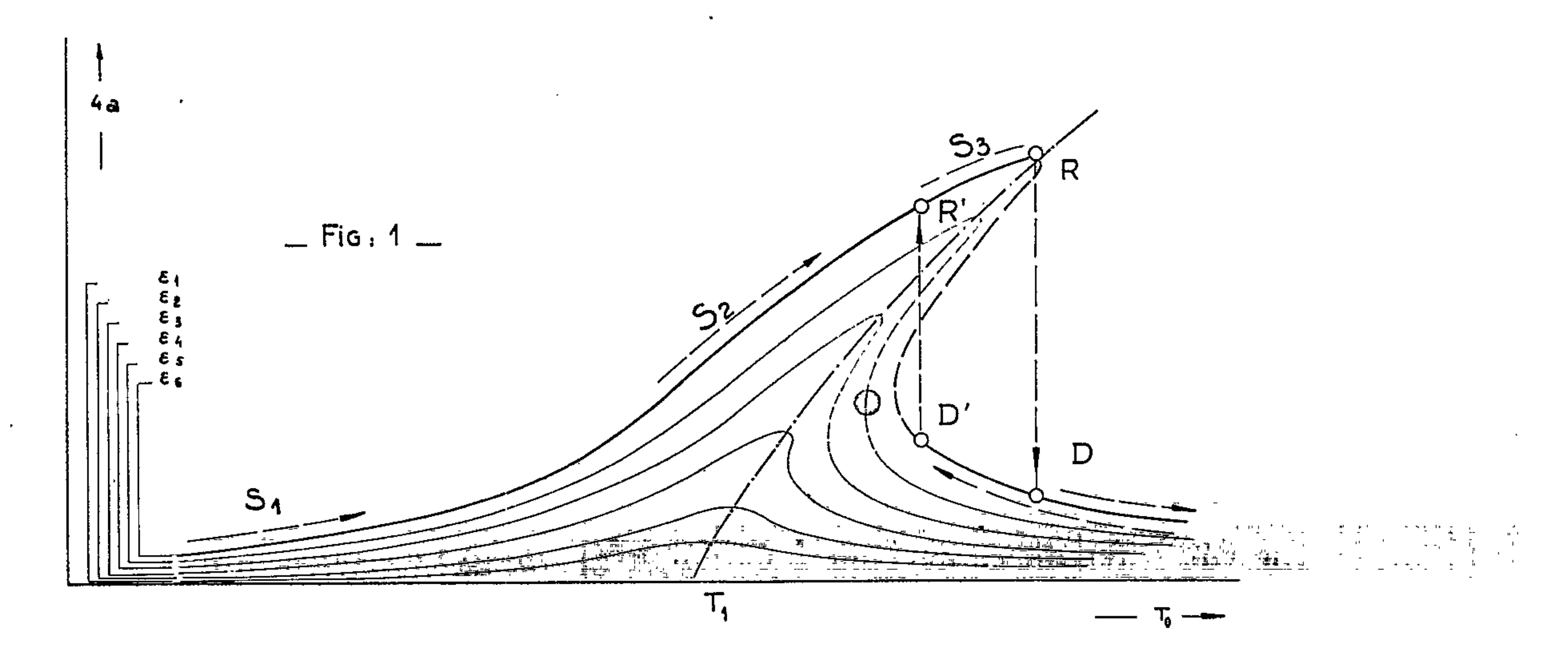
ces deux grandeurs étant liées par la formule d'Airy :

$$\sigma^2 = gK \operatorname{th} Kh. \tag{1}$$

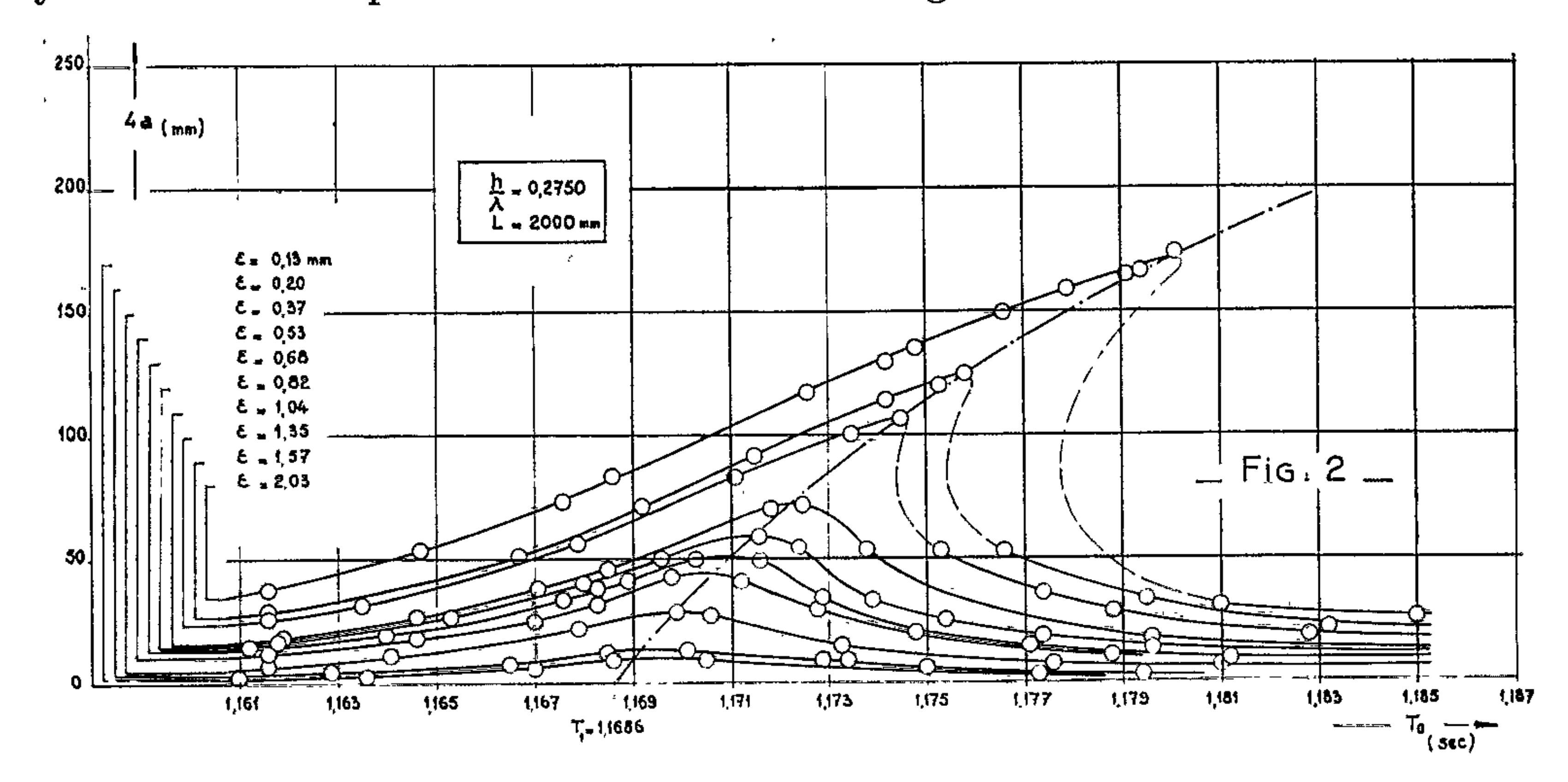
D'après (1), λ est la longueur d'onde du clapotis linéaire de période T en profondeur h.

Si l'approximatiou linéaire était valable dans le cas de nos expériences, il s'établirait dans la cuve un clapotis pur pour chaque période T_0 résonnante, c'est-à-dire égale à $T_0 = T_n$ donnée par (1) avec $\lambda_n/2 = L/n$, pour laquelle $4a$ passe par un maximum. Mais au degré de précision atteinte dans nos essais, l'hypothèse de la linéarisation cesse d'être valable.

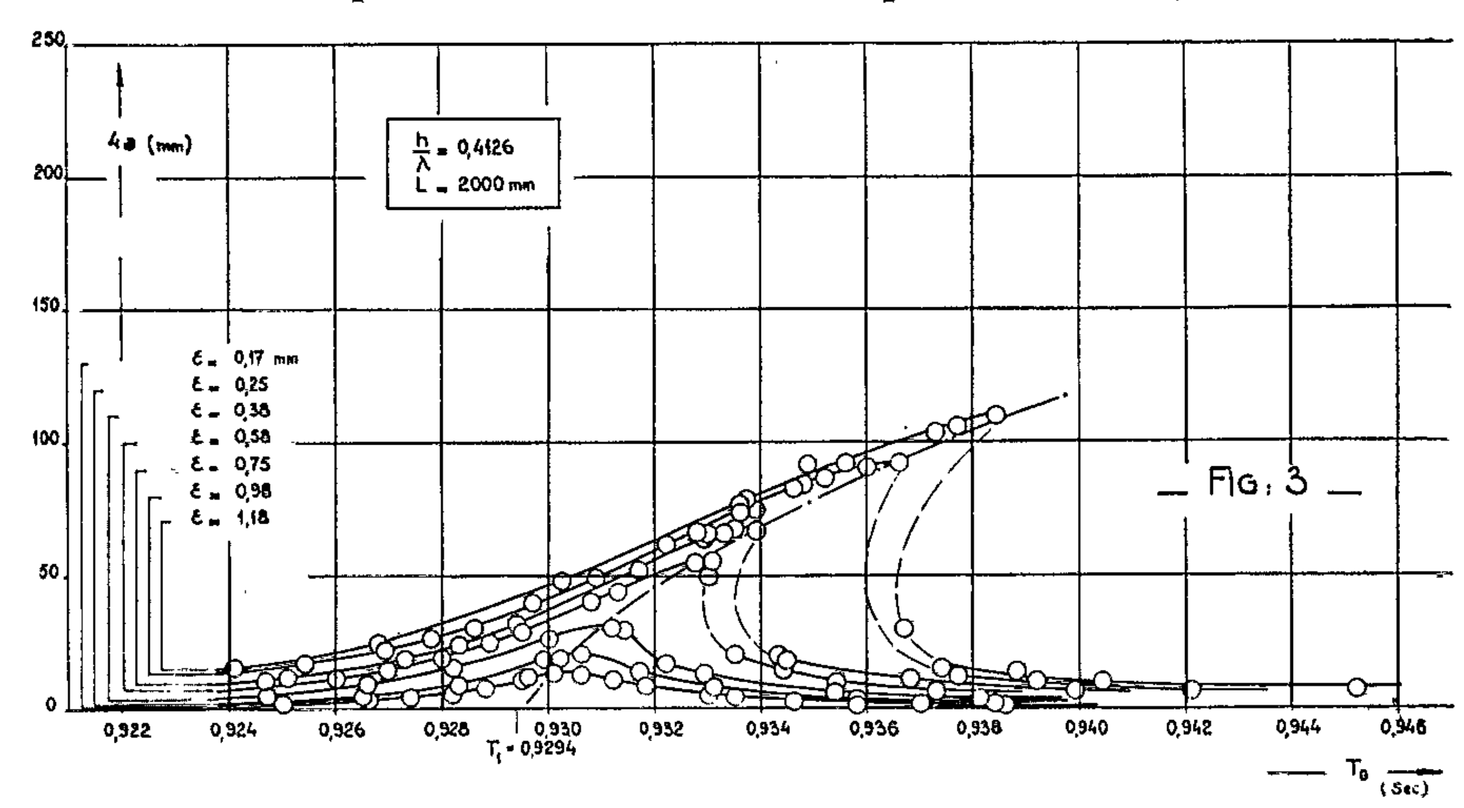
Les théories approchées de (1) et (2), dont on trouvera un résumé dans (3), permettent d'analyser les conditions de passage par une période résonnante. Rappelons que les auteurs précités négligent les effets de viscosité, de turbu-



lence, de capillarité et d'interface air-liquide; certains de ces effets ont été déjà pris en compte [*cf.* par exemple (6)]; les résultats sont qualitativement analogues à ceux classiques de la théorie des oscillations non linéaires des systèmes mécaniques à un nombre fini de degrés de liberté.



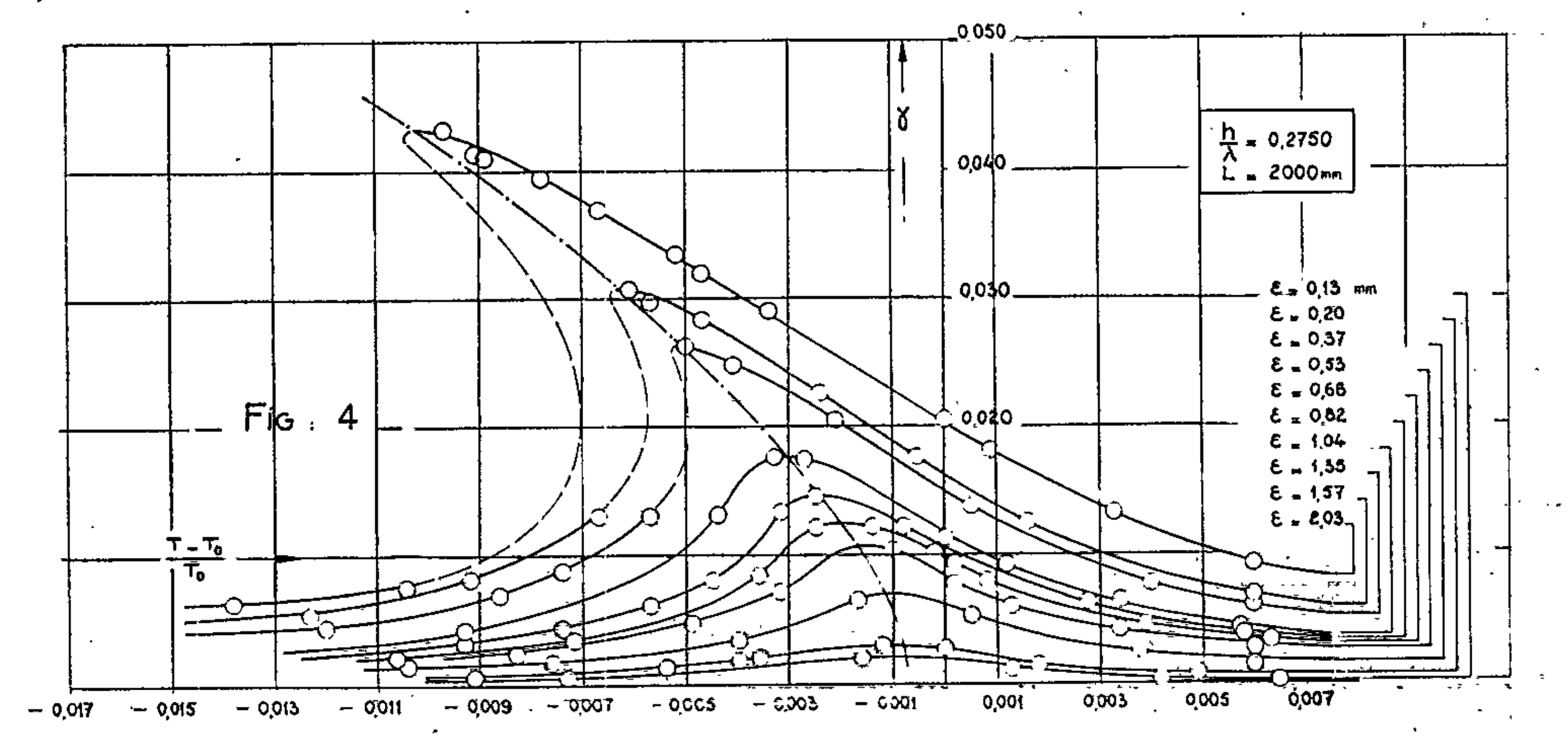
L'allure de la loi $4a = f(T_0, \varepsilon)$, paramétrée en ε, est indiquée sur la figure 1; nous avons, toutefois, supprimé les branches infinies de la courbe, que la théorie ne fait prévoir qu'en négligeant la viscosité. Nous nous sommes proposé de reprendre le contrôle expérimental effectué en (2), (4) et (5) de ces prévisions théoriques; nos expériences couvrent une gamme plus étendue et nos résultats nous semblent plus précis que ceux de Howard et Lin, et de Fultz, quant aux mesures d'amplitude et de période.



Nous avons procédé à 15 séries d'essais dans une gamme de profondeurs relatives comprises entre 0,1300 et 1,3750. Pour chaque série, nous avons étudié la variation de la période en fonction de l'amplitude du clapotis, la variation de celle-ci en fonction de l'amplitude du batteur-piston et contrôlé l'existence d'une profondeur relative privilégiée, pour laquelle

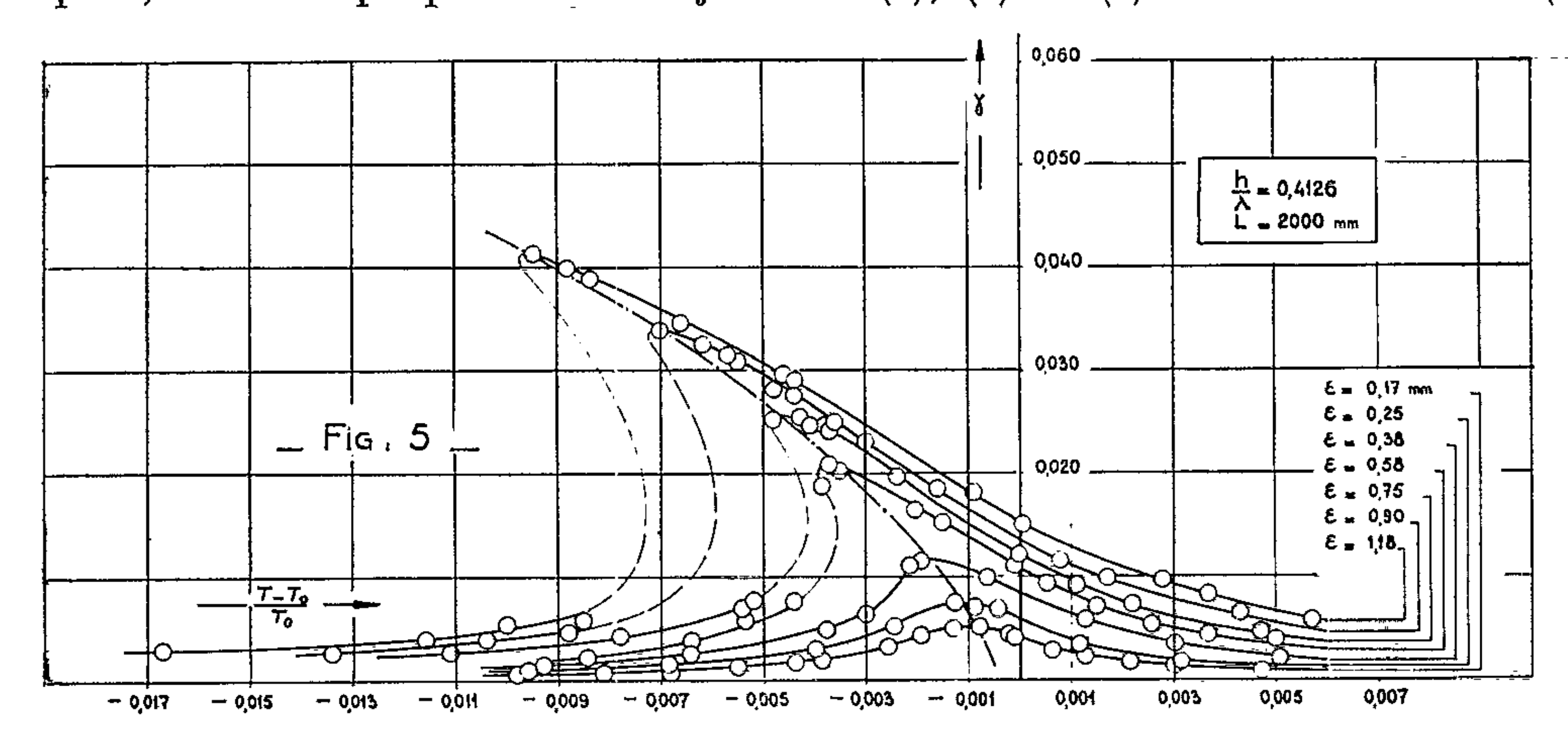
la période du clapotis pur est indépendante de l'amplitude. Nous nous bornons à donner ci-après quelques résultats expérimentaux concernant deux séries d'essais :

Première série : $L = 2$ m; $h/\lambda_1 = 0{,}2750$, ε variant de 0,13 mm à 2,03 mm.



Deuxième série : $L = 2$ m; $h/\lambda_1 = 0{,}4126$, ε variant de 0,17 mm à 1,18 mm.

Les graphiques des figures 2 et 3 donnent les courbes expérimentales $4a = f(T_0)$ paramétrées en ε. Ces expériences donnent lieu aux remarques ci-après, dont la plupart sont déjà dans [2], [4] et [5]. Les théories de [1]



et [2] sont qualitativement très bien vérifiées; à partir d'une valeur T_0 critique, mal connue théoriquement, il correspond pour $T_0 > T_1$, trois valeurs théoriquement possibles de $4a$. Mais en fait, seulement, la plus grande et la plus petite ont été observées au cours des essais; dans nos expériences, l'intervalle des variations de T_1 où l'on observe le double régime est plus étendu que dans [5].

Si l'on fait varier T_0 par valeurs croissantes, on observe d'abord une zone stable $T_0 < T_1$ (arc S_1 de la figure 1), puis une zone où l'amplitude

augmente plus rapidement (arcs S_2 et S_3) et pour laquelle $T_0 > T_1$; au-delà, on observe un phénomène d'instabilité assez brusque; après un temps de stabilisation plus ou moins long suivant le type d'oscillation, on passe du régime représenté par le point R, au point de fonctionnement D. Si au contraire T_0 varie par valeurs décroissantes, on atteint continûment le point D′ d'abscisse moindre que celle de D, d'où l'on passe brusquement au point R′. Enfin, les diagrammes des figures 4 et 5 redonnent les résultats des essais en variables adimensionnelles $(T - T_0)/T_0$ et $2\,a/\lambda$.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) N. N. Moiseev, *On the theory of non linear vibrations of a liquid of finite volume* (*P. M. M.*, 22, n° 5, 1958, p. 612-621).

(2) J. D. Lin et L. N. Howard, *Non-linear standing-waves in a rectangular tank due to forced oscillation* (Technical Report n° 44, October 1960, Hydrodynamics Laboratory, M. I. T.).

(3) P. Gaillard, *Recherches théoriques et expérimentales sur les oscillations non linéaires des liquides pesants dans les bassins et canaux de profondeur constante* (*Thèse de Doctorat de spécialité* 3e *cycle d'Hydrodynamique*, Grenoble, 1960) (sous presse aux *P. S. T.*).

(4) G. I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, A, 218, 1953, p. 44-59.

(5) D. Fultz, *J. Fluid. Mech.*, 13, Part 2, 1962, p. 193-212.

(6) G. H. Keulegan, *J. Fluid Mech.*, 6, 1959, p. 33-50.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Influence de la courbure sur l'établissement de la couche limite de diffusion en écoulement laminaire établi dans un tube cylindrique.* Note (*) de M. **Jean-Laurent Peube**, transmise par M. Léopold Escande.

Considérons l'écoulement laminaire établi d'un fluide F dans un tube cylindrique (T) dont les génératrices sont parallèles à Ox. La viscosité dynamique de F sera supposée constante. Le fluide F contient initialement une faible concentration c_0 d'un réactif qui est absorbé par la paroi pour x positif avec une vitesse de réaction suffisamment grande. Dans ces conditions, le flux de réactif vers la paroi est limité par la diffusion, et la concentration c en réactif vérifie l'équation

$$u\frac{\partial c}{\partial x} = \mathrm{D}\,\Delta c,$$

où u désigne la seule composante non nulle de la vitesse dirigée vers l'axe du tube, Δ étant le laplacien dans un plan de section droite.

La couche limite de diffusion, qui se développe pour x positif, peut en première approximation se calculer en faisant les deux hypothèses suivantes dans le cadre des équations de la couche limite ([1]) :

a. au voisinage de la paroi, le gradient de vitesse est supposé constant;

b. la courbure de la paroi est négligeable.

Le flux Φ de réactif absorbé par la paroi entre l'origine $x = 0$ et l'abscisse $x = l$ est alors de la forme

$$\Phi = \Phi_0 \mathrm{K}\left[\frac{l}{d\mathrm{P}e}\right]^{\frac{2}{3}}, \tag{1}$$

avec : Φ_0, flux de réactif entrant dans le tube; d, diamètre hydraulique de T et $\mathrm{P}e = \mathrm{U}d/\mathrm{D}$, nombre de Péclet (U, vitesse de débit).

La constante K dépend de la forme géométrique de la section droite (Γ) du tube (T). Le nombre de Nusselt moyen Nu_m entre 0 et l rapporté au diamètre d et à la concentration c_0 est

$$\mathrm{Nu}_m = \frac{d\mathrm{P}e}{4l}\,\frac{\Phi}{\Phi_0}.$$

Le calcul ([2]) nous a montré que l'approximation (1) est bien moins bonne dans le cas du tube circulaire que dans le cas du canal plan. Ce fait indique que la deuxième hypothèse restreint beaucoup plus que la première hypothèse le domaine de validité de la formule (1). Il est alors nécessaire de tenir compte de la courbure du tube (T).

Cas du tube circulaire. — Au voisinage de la paroi, l'équation de la couche limite de diffusion s'écrit

$$ky\frac{\partial c}{\partial x} = \mathrm{D}\left[\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{1}{r_0 - y}\,\frac{\partial c}{\partial y}\right], \tag{2}$$

r désignant le rayon de courbure du tube circulaire; y est la distance à la paroi comptée sur le rayon du tube, et k est le gradient de vitesse à la paroi. Dans le cadre de l'hypothèse (a), la deuxième approximation consiste à remplacer $1/(r_0 - y)$ par $1/r_0$ dans (2), soit

$$(3) \qquad ky\frac{\partial c}{\partial x} = D\left[\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{1}{r_0}\frac{\partial c}{\partial y}\right].$$

Les conditions aux limites sont :

$$x < 0, \qquad c = c_0;$$
$$x > 0, \qquad y = 0; \qquad c = 0.$$

L'équation (3) se transforme en fonction des deux variables sans dimensions η et ξ :

$$\eta = y\left(\frac{k}{Dx}\right)^{\frac{1}{3}}, \qquad \xi = \frac{1}{r_0}\left(\frac{Dx}{k}\right)^{\frac{1}{3}};$$

$$(4) \qquad -\frac{\eta^2}{3}\frac{\partial c}{\partial \eta} + \frac{1}{3}\eta\xi\frac{\partial c}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 c}{\partial \eta^2} + \xi\frac{\partial c}{\partial \eta}.$$

On cherche une solution de (4) sous la forme

$$c = f_0(\eta) + \xi f_1(\eta) + \ldots.$$

Les hypothèses faites rendent inutile le calcul des fonctions autres que f_0 et f_1. La fonction f_0, correspondant au cas où $1/r_0$ est négligeable, est bien connue :

$$f_0 = \frac{c_0}{\frac{\sqrt[3]{9}}{3}\Gamma\left(\frac{1}{3}\right)}\int_0^{\eta}\exp\left(-\frac{t^3}{9}\right)dt = \frac{c_0}{1,85}\int_0^{\eta}\exp\left(-\frac{t^3}{9}\right)dt.$$

On trouve pour $f_1(\eta)$:

$$f_1(\eta) = -\frac{c_0\eta}{3,70}\int_{\infty}^{\eta}\exp\left(-\frac{t^3}{9}\right)dt,$$

soit pour la concentration :

$$(5) \qquad c = \frac{c_0}{1,85}\int_0^{\eta}\exp\left(-\frac{t^3}{9}\right)dt - \frac{\xi\eta c_0}{3,70}\int_{\infty}^{\eta}\exp\left(-\frac{t^3}{9}\right)dt.$$

On déduit de (5) la densité locale J_p de flux de réactif à la paroi

$$\Delta J_p = D\left(\frac{\partial c}{\partial y}\right)_{y=0} = c_0 D\left[\left(\frac{k}{Dx}\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2r_0}\right].$$

La courbure introduit donc le terme correctif

$$\Delta J_p = -\frac{c_0 D}{2r_0}.$$

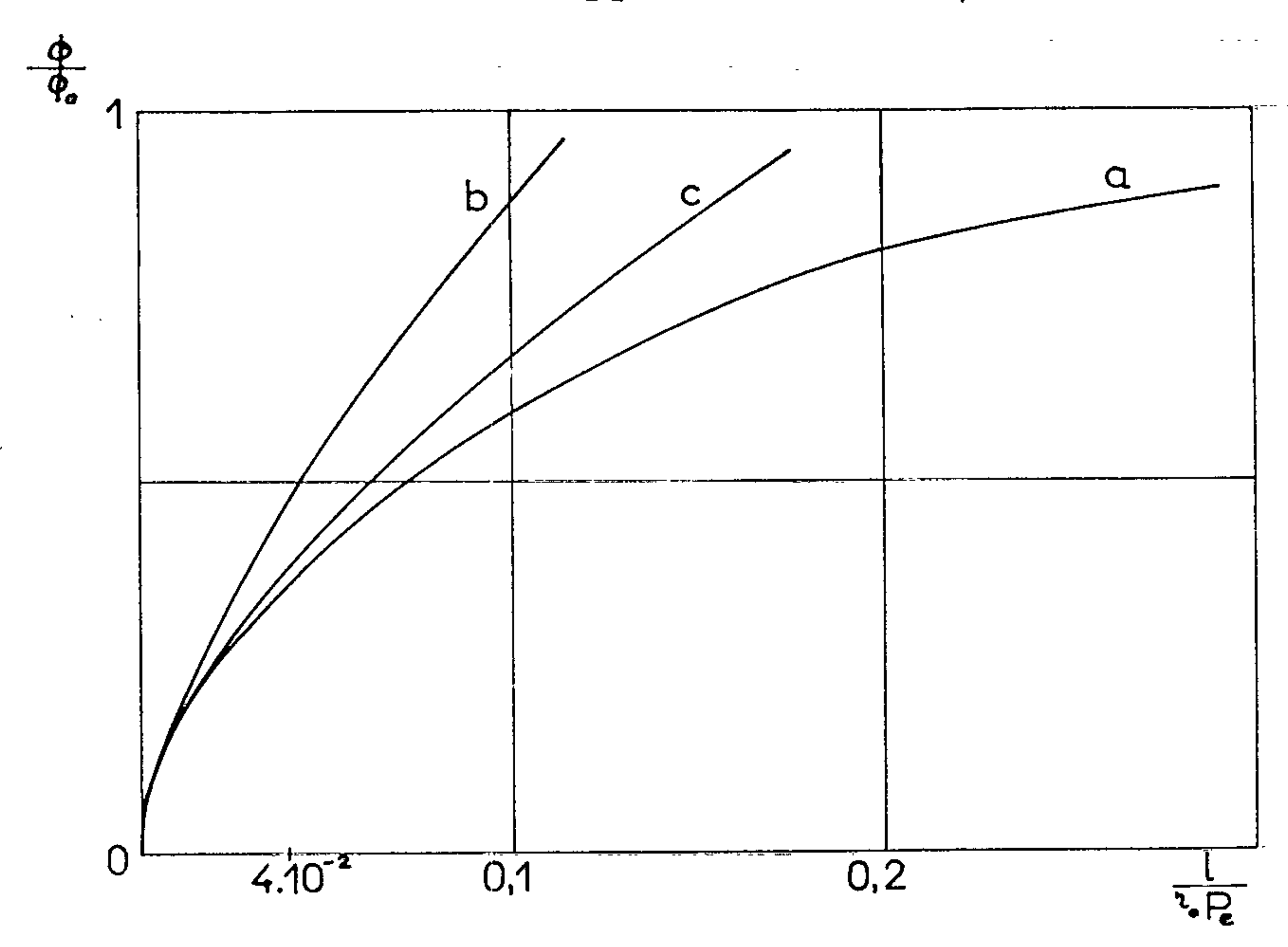
Cette correction conduit, après le calcul de k, à une valeur du nombre de Nusselt local égale à

$$\mathrm{Nu} = \frac{2\mathrm{J}_p r_0}{c_0 \mathrm{D}} = 1,08\left(\mathrm{P}e\frac{2r_0}{x}\right)^{\frac{1}{3}} - 1,$$

d'où la valeur du flux absorbé par la paroi entre o et l :

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = 6,474\left(\frac{l}{2r_0 \mathrm{P}e}\right)^{\frac{2}{3}} - \frac{2l}{r_0 \mathrm{P}e}.$$

La courbe (a) de la figure 1 représente les variations de l'expression exacte du flux réduit Φ/Φ_0 en fonction de $l/r_0\mathrm{P}e$, calculées à partir des résultats de ([4]), Les courbes (b) et (c) représentent respectivement les variations de la première et de la deuxième approximation de Φ/Φ_0 obtenues ci-dessus.



Tube de section droite (Γ) *quelconque*. — Pour évaluer le terme correctif dans le flux absorbé par la paroi, nous admettons que les résultats du tube circulaire sont approximativement valables, soit

$$\Delta\mathrm{J}_p = -\frac{c_0 \mathrm{D}}{2\mathrm{R}}.$$

Dans ces conditions, on trouve pour le flux Φ absorbé par la paroi entre l'origine et l'abscisse $x = l$:

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \mathrm{K}\left[\frac{l}{d\mathrm{P}e}\right]^{\frac{2}{3}} - \frac{4\pi d}{\chi}\frac{l}{d\mathrm{P}e},$$

χ étant le périmètre de (Γ).

Le nombre de Nusselt moyen Nu_m rapporté au diamètre hydraulique d du tube est

$$\mathrm{Nu}_m = \frac{d\mathrm{P}e}{4l}\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{\mathrm{K}}{4}\left[\frac{d\mathrm{P}e}{l}\right]^{\frac{1}{3}} - \frac{\pi d}{\chi}.$$

Application au tube elliptique. — Les formules données par [3] pour le nombre de Nusselt moyen Nu_m et le flux réduit Φ/Φ_0 doivent être modifiées de la manière suivante pour obtenir la deuxième approximation [les notations sont celles de [3]] :

$$Nu_m = \left[\frac{dPe}{l}\right]^{\frac{1}{3}} f\left(\frac{b}{a}\right) - \frac{\pi^2 b}{4aE^2(m)},$$

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = 4\left[\frac{l}{dPe}\right]^{\frac{2}{3}} f\left(\frac{b}{a}\right) - \frac{\pi^2 b}{aE^2(m)} \frac{l}{dPe}.$$

Les valeurs numériques de $\pi^2 b/aE^2(m)$ sont données dans le tableau I.

TABLEAU I.

$\frac{b}{a}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1
$\frac{\pi^2 b}{aE^2(m)}$	0	1,789	2,982	3,635	3,926	4

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) V. G. LEVICH, *Physico-Chemical Hydrodynamics*, Prenctice Hall, 1962, p. 112 et suiv.

(2) J.-L. PEUBE, *Mécanique des fluides et phénomènes de diffusion* (sous presse).

(3) J.-L. PEUBE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 604.

(4) J. R. SELLARS, M. TRIBUS et J. S. KLEIN, *Trans. Amer. Soc. Mech. Eng.*, 1956, p. 441-448.

(Laboratoire de Mécanique Expérimentale de Fluides, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.)

AUTOMATIQUE. — *Sur la recherche des solutions périodiques d'une équation différentielle non linéaire du troisième ordre à coefficients constants.* Note (*) de M. **Georges Grateloup**, transmise par M. Léopold Escande.

L'existence de la solution périodique de l'équation différentielle proposée étant montrée par calcul analogique, on indique une méthode de recherche de la forme analytique de cette solution, qui renferme un terme constant bien que toute solution périodique de l'approximation linéaire soit sinusoïdale pure.

Lors de l'étude de la stabilité des solutions d'un circuit extracteur de racine carrée, programmé sur calculateur analogique répétitif, nous avons été conduit à considérer l'équation aux variations du type

$$(1)\qquad y''' + ay'' + by' + cy \pm dy^2 = 0 \qquad (a,\ b,\ c,\ d = \text{Ctes réelles}, > 0).$$

La théorie de la stabilité, selon Lyapunov, appliquée à la solution triviale $y(t) \equiv 0$ indique que cette solution est asymptotiquement stable pour $c < ab$, instable pour $c > ab$. Cette instabilité résulte de l'apparition, dans l'équation caractéristique de l'approximation linéaire de (1), dès que c devient supérieur à ab, de deux racines imaginaires conjuguées à parties réelles positives, la troisième restant réelle négative. Elle se manifeste donc par une oscillation d'amplitude croissante et il est intéressant de savoir si cette oscillation croît indéfiniment ou si, au contraire, elle tend vers un cycle-limite, représentant une solution périodique de (1).

L'étude de (1) sur calculateur analogique a effectivement révélé, dans le cas $c > ab$, l'existence d'une solution périodique asymptotiquement stable. Les graphiques (I) et (II) constituent deux formes typiques des résultats expérimentaux observés.

L'existence de cette solution périodique étant ainsi mise en évidence, nous avons entrepris d'en rechercher une forme analytique. Remarquant que cette solution est presque sinusoïdale, nous avons été amené à appliquer la méthode du petit paramètre. Cependant, une difficulté de principe apparaît immédiatement bien que la troisième racine de l'équation caractéristique de l'approximation linéaire de (1) soit $\neq 0$, la solution périodique cherchée contient un terme constant. Par ailleurs, le choix du petit paramètre n'est pas évident.

La méthode indiquée ci-dessous a permis toutefois d'établir le résultat désiré. Posant

$$t = t_1\sqrt{b}, \qquad y = \mu x, \qquad \text{avec}\quad \mu = [c - ab]^{\frac{1}{2}}[ab]^{-\frac{1}{2}},$$

(1) prend la forme

$$(2)\quad x''' + a_1 x'' + x' + a_1 x + \mu[\mu a_1 x \pm b_2 x^2] = 0, \qquad \text{avec}\quad a_1\sqrt{b} = c, \qquad b_2 . b\sqrt{b} = d.$$

μ caractérise alors l'écart relatif du paramètre c par rapport à sa valeur critique ab.

Nous avons étudié (2) sous la forme plus générale

$$(3)\qquad x''' + ax'' + x' + ax + \mu[\mu b_1 x + b_2 x^2] = 0 \quad \begin{pmatrix} a,\ b_1 = \text{Ctes}, > 0\,; \\ b_2 = \text{Cte non nulle} \end{pmatrix}.$$

Après application de la transformation de Krylov-Bogolyubov

$$t = \tau(1 + \mu\alpha_1 + \mu^2\alpha_2 + \ldots),$$

(3) devient

$$(3')\quad \begin{cases} x''' + ax'' + x' + ax = -\mu[\alpha_1 + \mu\alpha_2 + \ldots]ax'' \\ \qquad -\mu[2\alpha_1 + \mu(\alpha_1^2 + 2\alpha_2^2) + \ldots]x' \\ \qquad -\mu[3\alpha_1 + 3\mu(\alpha_1^2 + \alpha_2) + \ldots]ax \\ \qquad -\mu[1 + 3\mu\alpha_1 + \ldots]\,|\,\mu b_1 x + b_2 x^2\,| \equiv \mu F[\mu, x_i^{(n)}, \alpha_p] \\ \qquad (i = 0, 1, 2, \ldots;\ p = 1, 2, \ldots). \end{cases}$$

On cherche, en effet, la solution sous la forme

$$x(\tau) = x_0(\tau) + \sum_{i=1}^{\infty} \mu^i x_i(\tau),$$

avec

$$x_0(\tau) = M_0 \cos\tau \qquad \text{et} \qquad x'(0) = 0,$$

c'est-à-dire $x_i'(0) = 0$ quel que soit i.

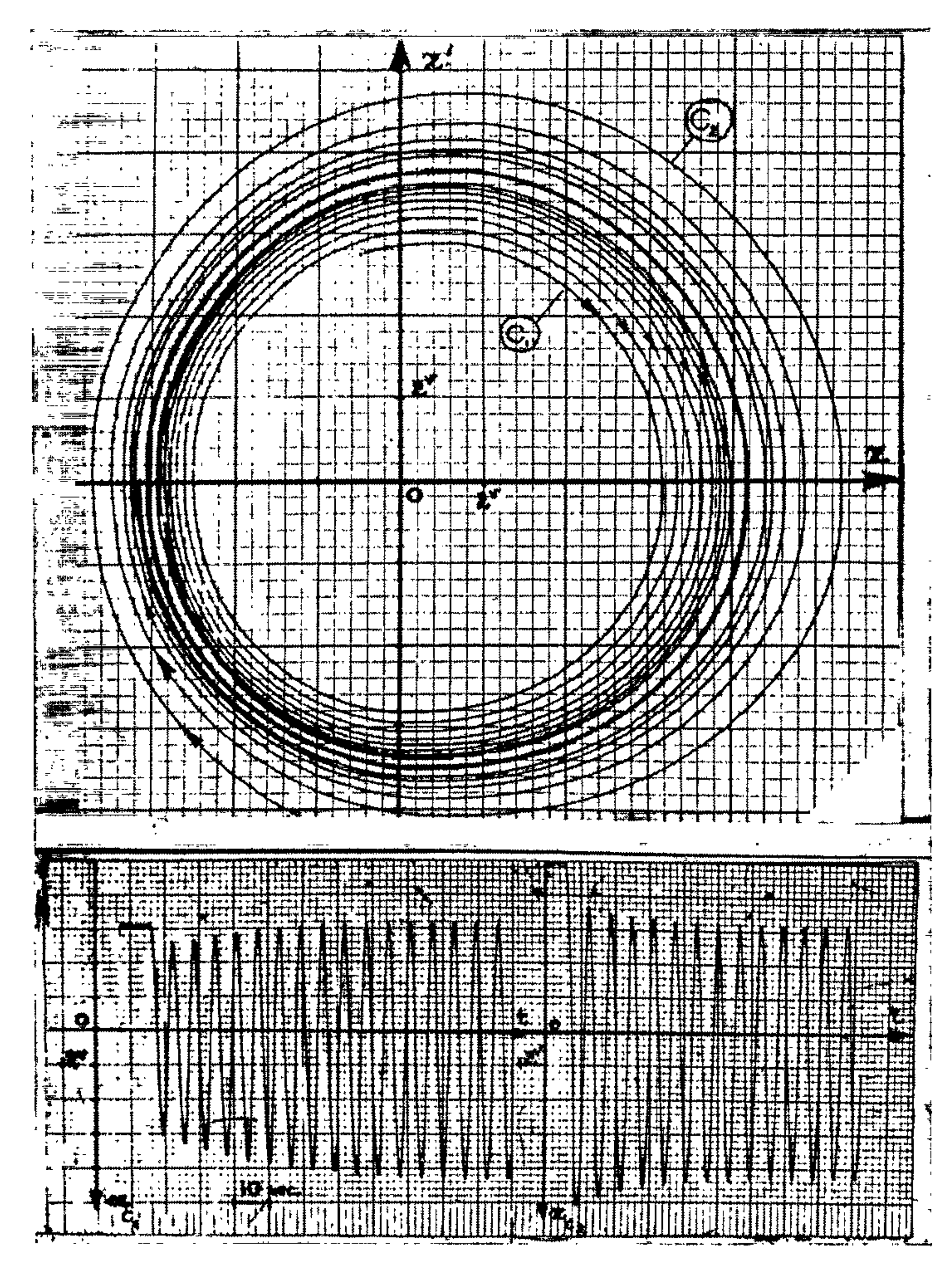


Fig. 1.
Cycles-limites et solutions périodiques correspondantes de l'équation :
$x''' + 1{,}2x'' + x' + 1{,}2x + \mu[\mu.1{,}2x - 0{,}187x^2] = 0.$

L'identification terme à terme des deux membres de (3′) conduit au système différentiel

$$(\Sigma)\ x_i''' + a x_i'' + x_i' + a x_i = \frac{\partial^{(i-1)} F}{\partial \mu^{(i-1)}}[o, x_i^{(n)}, \alpha_p] = G_i[x_j^{(n)}, \alpha_q] \qquad \begin{pmatrix} j = o, 1, \ldots, (i-1); \\ q = 1, 2, \ldots, i \end{pmatrix},$$

$x_i(\tau)$ étant de la forme

$$x_i(\tau) = e_i + M_i \cos\tau + N_i \sin\tau + \sum_{n=1}^{\infty} [m_{ih} \cosh\tau + n_{ih} \sinh\tau].$$

A chaque équation de (Σ), on associe le système σ_i formé des deux conditions de périodicité

$$\int_0 G_i[x_j'^{(n)}, \alpha_q] \cos\tau\, d\tau = o, \qquad \int_0^{2\pi} G_i[x_j^{(n)}, \alpha_q] \sin\tau\, d\tau = o$$

et de la condition initiale $x_i'(o) = o$.

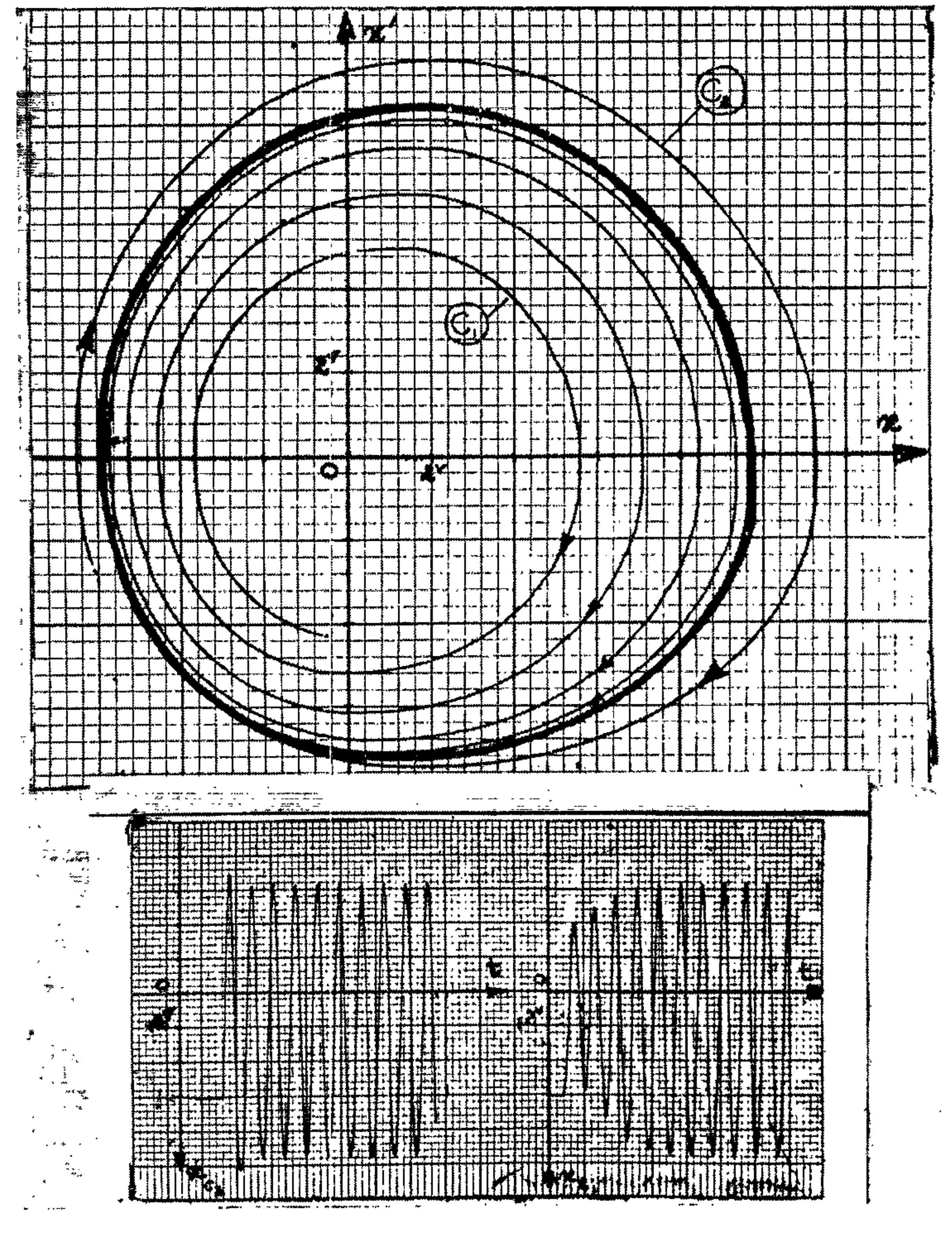


Fig. 2.

Cycles-limites et solutions périodiques correspondantes de l'équation :
$x''' + 1{,}2x'' + x' + 1{,}2x + \mu[\mu . 1{,}2x - 0{,}187x^2] = o.$

Comme il apparaît alors sur les systèmes σ_1, σ_2, σ_3, explicités ci-dessous, chaque σ_i permet la détermination des coefficients α_i, M_{i-2}, N_i; les coefficients e_i, m_{ih}, n_{ih} sont fonction des α_p, M_i, N_i jusqu'à l'ordre $i - 1$ seulement. (Σ) et les σ_i forment donc un ensemble de système permettant de déterminer de proche en proche tous les coefficients du développement de $x(\tau)$.

Le calcul ainsi mené fournit les résultats suivants :

$$(\sigma_1)\quad \begin{cases} \alpha_1 = 0, \\ \alpha_1 = 0; \\ N_1 = -2n_{12}; \end{cases} \qquad (\sigma_2)\quad \begin{cases} 4a\alpha_2 - b_2^2 M_0^2 c_2 = 0, \\ -4a^2\alpha_2 + b_2^2 M_0^2 (2 - c_1) = b_1, \\ N_2 = -2n_{22} - 3n_{23}; \end{cases}$$

$$(\sigma_3)\quad \begin{cases} 2M_0\alpha_3 + [2\alpha_2 + 3b_2 B c_2] M_1 = 0, \\ +2aM_0\alpha_3 + [2a\alpha_2 + b_1 + 3b_2 B (2 - c_1)] M_1 = 0, \\ N_3 = -2n_{32} - 3n_{33} - 4n_{34}, \end{cases}$$

avec

$$c_1[12 + 3a^2] = a^2, \qquad ac_2 = 2c_1, \qquad 2aB = -b_2 M_0^2;$$

$$(\mathrm{E})\qquad x(\tau) = \sqrt{\frac{2ab_1\delta_1}{b_2^2\delta_2}}\cos\tau + \mu\left\{\frac{-b_1\delta_1}{b_2\delta_2} + \frac{4ab_1^2}{b_2^2\delta_2}\sin\tau + \frac{ab_1}{b_2\delta_2}(a\cos 2\tau + 2\sin 2\tau)\right\} + \mu^2[\ldots] + \ldots,$$

$$T = 2\pi\left[1 + \mu^2\frac{ab_1}{\delta_2} + \mu^4\alpha_4 + \ldots\right], \qquad \text{avec}\quad \delta_1 = 12 + 3a^2, \qquad \delta_2 = 24 + 3a^2.$$

On note :

1° que le signe du terme quadratique n'influence pas les propriétés établies et ne fait que modifier en pratique le signe de la valeur moyenne;

2° que le terme correctif sur la période est du deuxième ordre.

La comparaison du résultat obtenu avec tous les essais expérimentaux effectués a révélé un accord très satisfaisant. Nous donnons ci-dessous les premiers termes des expressions déduites de (E) pour les graphiques (I) et (II).

$$(\mathrm{I})\qquad x(\tau) = 1{,}11 + 7{,}2\cos(\tau + 16^\circ 40') - 0{,}19\cos(2\tau + 59^\circ) + \mu^2[\ldots] + \ldots;$$

$$(\mathrm{II})\qquad x(\tau) = 1{,}85 + 7{,}7\cos(\tau + 26^\circ 30') - 0{,}31\cos(2\tau + 59^\circ) + \mu^2[\ldots] + \ldots.$$

La substitution $y = \mu x$ est évidemment à la base du succès de la méthode exposée. Elle nous a été suggérée par l'étude du cas critique de Lyapunov, correspondant à la condition $c = ab$. En effet, la théorie de la bifurcation de Poincaré conduit, à partir d'un cas critique de cette espèce, à la recherche de cycles-limites d'amplitude proportionnelle à la quantité $(c - ab)^m$, m étant à déterminer. Ceci motive en même temps le choix du petit paramètre.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(*Laboratoire de Génie électrique de l'Université de Toulouse,*
2, rue Camichel, Toulouse
et *Département de Génie électrique de l'Université Laval, Québec, Canada.*)

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Détermination explicite des matrices de spin.* Note (*) de M. **Joseph Weier**, transmise par M. Henri Villat.

Soient $(e_0, \ldots, e_3)$ une base pseudo-orthonormale de l'espace réel de Lorentz, L, et $(e_1, \ldots, e_4)$ avec

$$e_4 = -ie_0 \quad \text{ou} \quad e_0 = ie_4$$

une base orthonormale de l'espace complexe de Lorentz, L'. Soit $A = (a_{\mu\nu})$ une transformation générale de Lorentz de L', et soit S la matrice de spin qui appartient à A [*voir*, par exemple, (1) et (2)]. Depuis longtemps, on cherche des expressions explicites de S par A. Récemment, M. E. Landhäuser (3) a donné de telles expressions explicites, très importantes bien qu'assez longues.

En faisant usage du formalisme connu de M. D. Kastler (4), on parvient à une autre formule

$$S = \sum_{k,l,m,n=1}^{4} \xi_4^k \xi_3^l \xi_2^m \xi_1^n \gamma_k \gamma_l \gamma_m \gamma_n,$$

où les γ_k sont les matrices de Dirac, et les nombres ξ_j^k sont définis comme suit. Fait bien connu, la matrice A permet une représentation du type $A = A_4 A_3 A_2 A_1$, les A_k étant des symétries de L' par rapport à des vecteurs a_k de L' [*voir* (4), p. 314]. Alors l'équation

$$a_k = \sum \xi_k^l e_l$$

définit les nombres ξ_j^k.

La démonstration de notre formule est, en nous reportant aux résultats de M. Kastler, assez simple. Soit, à cet effet, $a = \sum \xi^k e_k$ un vecteur de L', et soit f la symétrie de L' par rapport au vecteur a. Alors la matrice de spin appartenant à f est [*voir* (4), p. 314]

$$\gamma_5 \gamma(a), \quad \text{avec} \quad \gamma(a) = \sum \xi^k \gamma_k.$$

Par conséquent, à la transformation $A_4 A_3 A_2 A_1$ appartient la matrice

$$\begin{aligned}
&\left(\gamma_5 \sum \xi_4^k \gamma_k\right)\left(\gamma_5 \sum \xi_3^l \gamma_l\right)\left(\gamma_5 \sum \xi_2^m \gamma_m\right)\left(\gamma_5 \sum \xi_1^n \gamma_n\right) \\
&= \sum_{k,l,m,n=1}^{4} \xi_4^k \xi_3^l \xi_2^m \xi_1^n (\gamma_5 \gamma_k) \gamma_5 \gamma_l (\gamma_5 \gamma_m) \gamma_5 \gamma_n \\
&= \sum_{k,l,m,n=1}^{4} \xi_4^k \xi_3^l \xi_2^m \xi_1^n [(-1) \gamma_k \gamma_5] \gamma_5 \gamma_l [(-1) \gamma_m \gamma_5] \gamma_5 \gamma_n \\
&= \sum \xi_4^k \xi_3^l \xi_2^m \xi_1^n \gamma_k \gamma_l \gamma_m \gamma_n,
\end{aligned}$$

soit l'expression ci-dessus pour S.

On peut supposer que les matrices de Dirac possèdent la forme

$$M = \begin{pmatrix} 0 & A \\ B & 0 \end{pmatrix}$$

avec des matrices A et B à deux lignes [*voir*, par exemple, ([4]), p. 313 ou ([5]), p. 112], bien que les quadruples usuels de Dirac se composent de trois matrices de la forme M et une quatrième matrice de la forme

$$N = \begin{pmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{pmatrix}.$$

En multipliant quatre matrices de la forme M, on obtient encore une matrice de la forme M, de sorte que la matrice S est aussi une matrice de la forme M.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

([1]) E. A. HYLLERAAS, *Z. Physik*, 167, 1962, p. 243.

([2]) R. H. GOOD, *Rev. Mod. Phys.*, 27, 1955, p. 187.

([3]) E. LANDHAUSER, *Z. Physik*, 162, 1961, p. 438.

([4]) *Electrodynamique quantique*, Dunod, Paris, 1961.

([5]) P. ROMAN, *Theory of elementary particles*, Amsterdam, 1961.

PHYSIQUE MATHÉMATIQUE. — *Le problème relativiste d'une masse en rotation.* Note (*) de M. **Charles Racine**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Considérant le problème relativiste d'une masse fluide incompressible, de densité constante, en rotation uniforme, contenue dans une enveloppe rigide d'épaisseur et de masse négligeables, un théorème d'existence et d'unicité est établi pour une solution globale.

L'espace-temps est homéomorphe à l'espace quadridimensionnel de Minkowski. Son élément métrique est

$$ds^2 = c^2 (\omega^0)^2 - (\omega^1)^2 - (\omega^2)^2 - (\omega^3)^2,$$

où $c = \varepsilon^{-1}$ est la vitesse de la lumière et

$$\omega^0 = e^{\varepsilon^2\varphi}\, dt, \qquad \omega^1 = e^{\varepsilon^2\alpha}\, dr, \qquad \omega^2 = e^{\varepsilon^2\alpha}\, dz, \qquad \omega^3 = r\, e^{\varepsilon^2(h-\varphi)} (d\theta + e^{-\varepsilon^2\varphi} \mathrm{I}\, dt)$$
$$(\alpha = \psi - \varphi).$$

Les fonctions à déterminer : φ, ψ, h et I dépendent seulement de r et de z. Le fluide occupe un domaine simplement connexe V de frontière S suffisamment régulière. Le tenseur énergie-quantité de mouvement est de la forme $\mathrm{T}_i^j = (\rho + \varepsilon^2 p)\, u_i\, u^j - \varepsilon^2 \delta_i^j\, p$, où ρ est la densité au repos, une constante, et p la pression. De plus,

$$u^1 = u^2 = u_1 = u_2 = 0, \qquad u^0 = \varepsilon^2 u_0, \qquad u^3 = -u_3 = \varepsilon \gamma v,$$
$$v = r\, e^{\varepsilon^2(h-2\varphi)}\, \varpi (1 + \varepsilon^2 \mathrm{I}), \qquad \gamma^{-2} = 1 - \varepsilon^2 v^2,$$

ϖ étant une constante.

Posant pour une fonction deux fois continûment différentiable ne dépendant que de r et de z,

$$\mathrm{D}_n = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{n-2}{r}\frac{\partial}{\partial r},$$

les équations d'Einstein prennent la forme suivante :

$$\mathrm{D}_3 \varphi = 4\pi\rho f + \varepsilon^2 \mathrm{A}(\varphi, h, \mathrm{I}, \psi),$$
$$\mathrm{D}_4 h = \varepsilon^2 \mathrm{B}(\varphi, h, \mathrm{I}, \psi),$$
$$\mathrm{D}_5 \mathrm{I} = 16\pi f \rho + \varepsilon^2 \mathrm{C}(\varphi, h, \mathrm{I}, \psi),$$
$$d\left[\psi - h - \frac{e^2}{2}\log\left(1 + 2\varepsilon^2 r \frac{\partial h}{\partial r} + \varepsilon^2 r^2 \Delta_1 h\right)\right] = r[\mathrm{U}(\varphi, h, \mathrm{I}, r)\, dr + \mathrm{V}(\varphi, h, \mathrm{I}, r)\, dz],$$
$$d[(\rho + \varepsilon^2 p)\, e^{\varepsilon^2\varphi} \gamma^{-1}] = 0, \qquad \Delta_1 h = \left(\frac{\partial h}{\partial r}\right)^2 + \left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)^2.$$

Les trois premières équations ne font intervenir ψ que par ses valeurs à l'intérieur du fluide.

Considérons un espace euclidien rapporté à des coordonnées cylindriques : r, θ_1, ..., θ_{n-2}, z. Dans cet espace on construit des fonctions ρ_n continues dans tout l'espace, sauf sur une surface contenue dans une boule d'origine O

et de rayon L. Ces fonctions sont soumises aux conditions suivantes :

(1) $|\rho_n(\mathrm{P})| \leqq \mathrm{M}_n$, M_n étant une constante;

(2) $\rho_n(\mathrm{P}) = \mathrm{K}_n(\mathrm{L}/l)^{n+1} + f_n(\mathrm{P})(\mathrm{L}/l)^{n+2}$, où

$$|f_n(\mathrm{P})| \leqq \mathrm{N}_n; \qquad l^2 = r^2 + z^2,$$

K_n et N_n sont deux constantes. Ces fonctions ρ_n forment un espace de Banach de norme $\|\rho_n\| = \mathrm{M}_n + |\mathrm{K}_n| + \mathrm{N}_n$. Soit u_n le potentiel newtonien déterminé dans R^n par la densité ρ_n. Substituons u_3 à φ, u_4 à h et u_5 à I dans les formules donnant ψ et p. Reportons ces valeurs de ψ et de p dans les trois premières équations. Posons

$$\begin{aligned} f.\mathrm{P}_3 &= 4\pi f\rho + \varepsilon^2 \mathrm{A}(u_3, u_4, u_5), \\ f.\mathrm{P}_4 &= \varepsilon^2 \mathrm{B}(u_3, u_4, u_5), \\ f.\mathrm{P}_5 &= 16\pi f\rho + \varepsilon^2 \mathrm{C}(u_3, u_4, u_5). \end{aligned}$$

Nous définissons ainsi une transformation fonctionnelle

$$\mathcal{F}: \quad (\rho_3, \rho_4, \rho_5) \to (\mathrm{P}_3, \mathrm{P}_4, \mathrm{P}_5).$$

On prouve qu'elle applique l'espace de Banach $\mathrm{E} = \mathrm{E}_3 \times \mathrm{E}_4 \times \mathrm{E}_5$ de norme

$$\|\rho_3\| + \|\rho_4\| + \|\rho_5\|$$

en lui-même. En particulier, la boule G déterminée par la condition que

$$\|\rho_3\| + \|\rho_4\| + \|\rho_5\| \leqq \mathfrak{M}$$

est appliquée en elle-même pour des valeurs convenablement choisies des données du problème et de $\mathfrak{M}$. On prouve aussi que, pour ces valeurs, $\mathcal{F}$ est complètement continue. Un théorème bien connu de J. Schauder prouve donc l'existence d'un point fixe dans $\mathcal{F}$G. Soit (μ_3, μ_4, μ_5) un tel point. Les potentiels définis par les équations

$$\mathrm{D}_3\varphi = f.\mu_3, \qquad \mathrm{D}_4 h = f.\mu_4, \qquad \mathrm{D}_5\mathrm{I} = f.\mu_5$$

dans tout l'espace et qui s'annulent à l'infini sont solutions des équations d'Einstein. Il est facile d'étendre les valeurs de ψ en dehors du fluide. Mais, sur la frontière du domaine occupé par le fluide, ψ sera généralement discontinue ainsi que ses dérivées premières. Le seul cas d'exception est celui où $p = 0$. C'est le cas d'une surface d'équilibre, problème loin d'être encore résolu.

Les discontinuités de ψ et de ses dérivées premières trahissent l'existence de l'enveloppe rigide.

Pour des valeurs suffisamment petites de ε la solution est unique et analytique en ε^2.

Il est remarquable qu'un mouvement d'ensemble du fluide correspondant à la condition : $d\theta/dt = 0$ est impossible. Ce n'est pas $d\theta/dt$, mais

$$\varpi = \frac{d\theta}{dt} + \varepsilon^2\mathrm{I}(e^{-\varepsilon^2\varphi} - 1)$$

qui est constant.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

RELATIVITÉ. — *Ensemble nouveau d'états de radiation pure.* Note (*) de M. **Jean Hély**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Description par une métrique-type de l'ensemble des états de radiation pure, gravitationnelle ou totale, dont le vecteur fondamental est un gradient isotrope de divergence nulle.

1. Soit une fonction l définie par l'équation

$$x^\gamma f_\gamma = \varphi,$$

où les f_γ et φ désignent cinq fonctions de l, de dérivées premières et secondes, par rapport à l, f'_γ et φ', f''_γ et φ''. Il vient

$$l_\alpha \equiv \frac{\partial l}{\partial x^\alpha} = \frac{f_\alpha}{\Phi}, \quad \text{avec} \quad \Phi = \varphi' - x^\gamma f'_\gamma,$$

et

$$l_{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial^2 l}{\partial x^\alpha \partial x^\beta} = l_\alpha u_\beta + l_\beta u_\alpha, \qquad \text{avec} \quad \Phi u_\alpha = f'_\alpha + \frac{1}{2}(x^\gamma f''_\gamma - \varphi'')\, l_\alpha,$$

car

$$\Phi l_{\alpha\beta} + l_\alpha \partial_\beta \Phi = f'_\alpha l_\beta, \qquad \Phi l_{\alpha\beta} = f'_\alpha l_\beta + f'_\beta l_\alpha + (x^\gamma f''_\gamma - \varphi'')\, l_\alpha l_\beta.$$

Si les fonctions f_α sont telles que $\sum_\alpha f_\alpha f_\alpha \equiv f_\alpha f_\alpha = 0$, on a donc

$$l_\alpha l_\alpha = 0, \qquad f_\alpha f'_\alpha = 0, \qquad l_\alpha u_\alpha = 0.$$

2. Soit maintenant un univers-type de métrique définie par

$$g_{\alpha\beta} = 1_{\alpha\beta} + 2a\Phi l_\alpha l_\beta,$$

où $1_{\alpha\beta}$ désigne la matrice-unité.

Les tenseurs de Riemann et de Ricci de cet univers possèdent les expressions remarquablement simples

$$R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = \Phi(l_\alpha l_\lambda a_{\beta\mu} + l_\beta l_\mu a_{\alpha\lambda} - l_\alpha l_\mu a_{\beta\lambda} - l_\beta l_\lambda a_{\alpha\mu}),$$
$$R_{\beta\lambda} = \Phi[l_\beta l_\alpha a_{\alpha\lambda} + l_\lambda l_\mu a_{\beta\mu} + (2a\Phi l_\alpha l_\mu a_{\alpha\mu} - a_{\alpha\alpha})\, l_\beta l_\lambda],$$

avec

$$a_\alpha \equiv \frac{\partial l}{\partial x^\alpha}, \quad a_{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial^2 a}{\partial x^\alpha \partial x^\beta}, \qquad a_{\alpha\alpha} \equiv \sum_\alpha \frac{\partial^2 a}{\partial x^\alpha \partial x^\alpha},$$

et l'on a

$$l^\alpha = l_\alpha, \qquad l_{\alpha;\beta} = l_{\alpha\beta} - l_\gamma \left\{ \begin{matrix} \gamma \\ \alpha\beta \end{matrix} \right\} = l_{\alpha\beta} + \Phi l_\gamma a_\gamma l_\alpha l_\beta,$$
$$l^\gamma{}_{;\gamma} = g^{\alpha\beta} l_{\alpha;\beta} = 0.$$

Si $f_\gamma a_\gamma \equiv \Phi l_\gamma a_\gamma$ est une fonction de l,

$$f_\gamma a_{\gamma\beta} \equiv \partial_\beta(f_\gamma a_\gamma) - a_\gamma f'_\gamma l_\beta$$

.... — .... — .. . .

est de la forme bl_β et $R_{\alpha\beta}$ devient égal à

$$l_\alpha l_\beta (2b - \Phi a_{\gamma\gamma}),$$

car $l_\alpha l_\mu a_{\alpha\mu} \equiv l_\mu \partial_\mu (l_\alpha a_\alpha) - a_\alpha l_{\alpha\mu} l_\mu$ est alors nul.

En outre, $l^\alpha R_{\alpha\beta,\lambda\mu} = 0$ si $f_\gamma a_{\gamma\beta} :: l_\beta$, ce qui montre qu'on a affaire à un état de radiation pure, au sens de A. Lichnerowicz, lorsque $f_\gamma a_\gamma$ est une fonction de l.

3. Posons

$$a = x^\gamma F_\gamma + F(I, J, l),$$

avec

$$I \equiv x^\gamma I_\gamma, \qquad J \equiv J_\gamma x^\gamma$$

et

$$f_\gamma I_\gamma = f_\gamma J_\gamma = I_\gamma I_\gamma = J_\gamma J_\gamma = 0 \neq I_\gamma J_\gamma,$$

les F_γ, I_γ, J_γ désignant 12 fonctions de l (et les quatre I_γ, ou les quatre J_γ, se trouvant déterminés par deux d'entre eux). Il vient

$$f_\gamma a_\gamma = f_\gamma F_\gamma = \text{fonction de } l,$$
$$R_{\alpha\beta} = -2 I_\gamma J_\gamma \Phi \frac{\partial^2 F}{\partial I \, \partial J} l_\alpha l_\beta,$$

et le modèle d'univers défini en 2 représente donc, pour une telle expression du coefficient a, un état de radiation totale pure de vecteur fondamental l_α tel que

$$l^\gamma_{;\gamma} = \frac{(\sqrt{g}\, l^\gamma)_{,\gamma}}{\sqrt{g}} = l_{\gamma\gamma} = 0 \qquad (\text{car } g = 1).$$

Cet état de radiation pure devient un état de radiation gravitationnelle pure lorsque $\partial^2 F/(\partial I \, \partial J) = 0$, un état euclidien lorsque $\partial^2 F/(\partial I)^2$ et $\partial^2 F/(\partial J)^2$ sont également nuls.

4. Posons

$$x'^\alpha = x^\alpha + \xi_\alpha + \eta f_\alpha,$$

η désignant une fonction quelconque et les ξ_α quatre fonctions arbitraires de l, de dérivées premières et secondes ξ'_α et ξ''_α. Il vient

$$dx'^\alpha dx'^\alpha = dx^\alpha dx^\alpha + 2\, dl(\Phi\, d\eta - \eta\, d\Phi) + 2\, dl\, d[(x^\alpha + \eta f_\alpha)\xi'_\alpha]$$
$$+ dl^2[2\eta(\varphi'' - x^\alpha f''_\alpha) + \eta^2 f'_\alpha f'_\alpha - 2(x^\alpha + \eta f_\alpha)\xi''_\alpha + \xi'_\alpha \xi'_\alpha],$$
$$x'^\alpha f_\alpha = x^\alpha f_\alpha + \xi_\alpha f_\alpha = \varphi + \xi_\alpha f_\alpha = \text{fonction de } l,$$
$$\frac{\partial l}{\partial x'^\alpha} = \frac{f_\alpha}{(\varphi + \xi_\alpha f_\alpha)' - x'^\alpha f'_\alpha} = \frac{f_\alpha}{\varphi' + \xi'_\alpha f_\alpha - x^\alpha f'_\alpha} = \frac{f_\alpha}{\Phi + \xi'_\alpha f_\alpha},$$

de sorte que si

$$ds^2 = dx'^\alpha dx'^\alpha + 2a\Phi'\, dl^2, \qquad \text{avec} \quad \Phi' = \Phi + \xi'_\alpha f_\alpha,$$

dans le système de coordonnées x'^α, on a, dans le système de coordonnées x^α,

$$ds^2 = dx^\alpha dx^\alpha + 2\, dl(\psi_\alpha dx^\alpha), \qquad g_{\alpha\beta} = 1_{\alpha\beta} + l_\alpha \psi_\beta + l_\beta \psi_\alpha,$$

les ψ_α désignant quatre certaines fonctions.

Il existe donc une infinité de métriques de cette forme plus générale, équivalentes à la métrique-type définie en 2.

On notera que

$$\frac{\partial l}{\partial x'^{\gamma}}\,\frac{\partial u}{\partial x'^{\gamma}}=\frac{\dfrac{\partial l}{\partial x^{\gamma}}\,\dfrac{\partial u}{\partial x^{\gamma}}}{1+l_{\alpha}\psi_{\alpha}},\qquad f_{\gamma}\,\frac{\partial u}{\partial x'^{\gamma}}=\frac{\Phi'}{\Phi}\,\frac{f_{\gamma}\,\dfrac{\partial u}{\partial x^{\gamma}}}{1+l_{\alpha}\psi_{\alpha}},$$

car, dans le système de coordonnées x^{α},

$$\sqrt{g}=1+l_{\alpha}\psi_{\alpha}\qquad \text{et}\qquad \sqrt{g}\,l^{\alpha}=l_{\alpha}.$$

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(*École Nationale Supérieure du Génie Maritime.*)

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *La forme hamiltonienne des équations du champ gravitationnel.* Note (*) de M. **Joseph Katz**, présentée par M. André Lichnerowicz.

La forme hamiltonienne des équations d'Einstein, en terme de six variables conjuguées, est déduite des identités de Gauss-Codazzi. Les équations canoniques définissent un sous-groupe invariant à un paramètre, du groupe des transformations de contact qui représentent les transformations générales de coordonnées.

1. Soit $g_{\mu\nu}(x)$ ($\mu, \nu = 0, 1, 2, 3$) le tenseur métrique d'un espace de Riemann E_4. Considérons le sous-espace E_3 d'équation $t(x) = \text{Cte}$, de coordonnées u^k ($k = 1, 2, 3$) et dont $q_{kl}(u)$ représente la métrique. Les invariants de courbure R (de E_4) et $\mathcal{R}$ (de E_3) sont liés entre eux par les identités contractées de Gauss-Codazzi ([1]) :

$$R = \mathcal{R} + \{ q^{km} q^{ln} - q^{kl} q^{mn} \} \Omega_{km} \Omega_{ln} + \mathcal{D},$$

$\mathcal{D}$ est une divergence, invariant de E_3. Ω_{kl} est un tenseur symétrique ([2]) de E_3. Ces deux grandeurs contiennent explicitement le vecteur normé n^σ, orthogonal à E_3, et un vecteur e^k, associé à n^σ ([3]) :

$$n^\sigma = \frac{l^\sigma}{l}, \qquad l^2 = l^\sigma l_\sigma, \qquad l_\sigma = \frac{\partial t}{\partial x^\sigma}, \qquad e^k = \frac{n^\sigma}{l} \frac{\partial u^k}{\partial x^\sigma}.$$

En voici les formules dans lesquelles $e^0 = 1/l$, $K^2 = -|q_{kl}|$, $e_k = q_{kl} e^l$:

$$\Omega_{kl} = -n_{\mu.\nu} x^\mu_k x^\nu_l = -\frac{\{ e_{k.l} + e_{l.k} + \dot{q}_{kl} \}}{2 e^0},$$

$$\mathcal{D} = \frac{2 \{ (K \Omega^m_m)^{\cdot} + (K \Omega^m_m e^k + K q^{mk} e^0_m)_k \}}{K e^0}.$$

2. De l'action $S = -\int \sqrt{-g}\, R d^4 x = -\int \sqrt{-g}\, RJ\, d^3 u\, dt$, nous déduisons le lagrangien

$$L = -\int e^0 K \{ \mathcal{R} + \Omega^k_k \Omega^l_l - \Omega^k_l \Omega^l_k \} d^3 u$$

exempt de dérivées de e^σ par rapport à t et homogène du premier ordre pour e^σ et $\dot{q}_{kl}$:

$$L = \int \left\{ e^\sigma \frac{\partial L}{\partial l^\sigma} + \dot{q}_{kl} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{kl}} \right\} d^3 u.$$

Les moments conjugués de q_{kl} sont des tenseurs de E_3, ils valent

$$p^{kl} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{kl}} = K \{ \Omega^{kl} - q^{kl} \Omega^m_m \}.$$

Ceux de e^σ sont nuls : $p_\sigma = 0$. En tenant compte du caractère homogène du lagrangien, l'hamiltonien s'écrit

$$H = \int \{ \dot{q}_{kl} p^{kl} + \dot{e}^\sigma p_\sigma - L \} d^3 u = \int \left\{ -e^\sigma \frac{\partial L}{\partial e^\sigma} + \dot{e}^\sigma p_\sigma \right\} d^3 u.$$

Si nous remplaçons Ω_{kl} en termes de $p^{kl} = p^k_m q^{ml}$ dans cette formule nous obtenons

$$-\frac{\partial L}{\partial e^k} = \mathcal{H}_k = 2p^l_{k,l}, \qquad -\frac{\partial L}{\partial e^0} = \mathcal{H}_0 = \frac{\left\{ p^k_l p^l_k - \frac{1}{2} p^k_k p^l_l \right\}}{K} + K\mathcal{R}.$$

Il en résulte que l'évolution dynamique de e^σ est *indéterminée*. En outre, p_σ étant nul, $\dot{p}_\sigma = [p_\sigma H] = -\mathcal{H}_\sigma = 0$. Les six paires de variables conjuguées q_{kl}, p^{kl} sont donc liées par quatre relations et leurs équations sont engendrées par l'hamiltonien

$$\tilde{H} = \int \mathcal{H}_\sigma e^\sigma d^3 u.$$

Ces résultats ont exactement la même forme que ceux que Dirac [4] a calculés avec un autre lagrangien et $x^0 = \text{Cte}$ pour E_3.

3. On sait que les équations sont invariantes de forme quand la métrique subit un transport de Lie, dont l'élément vectoriel $\delta\zeta^\rho = \xi^\rho(x)$:

$$\delta g^{\mu\nu} = g^{\mu\rho}\xi^\nu_\rho + g^{\nu\rho}\xi^\mu_\rho - g^{\mu\nu}_\rho \xi^\rho.$$

En adoptant les nouveaux éléments $\tilde{\xi}^\rho$ définis par les relations

$$\tilde{\xi}^0 = -n_\rho \xi^\rho, \qquad \tilde{\xi}^k = u^k_\sigma \{ \delta^\sigma_\rho - n^\sigma n_\rho \} \xi^\rho,$$

la variation de e^σ, facile à calculer, prend une forme singulière

$$(1) \qquad \delta e^\sigma = \dot{\tilde{\xi}}^\sigma - \iint G^\sigma_{\mu'\nu''} e^{\mu'} \tilde{\xi}^{\nu''} d^3 u' \, d^3 u''.$$

La grandeur $G^\sigma_{\mu'\nu''} = -G^\sigma_{\nu''\mu'}$, attachés à trois points de E_3, dépend *exclusivement de* q_{kl}. En posant $\delta' = \delta(u^1 - u^{1'})\,\delta(u^2 - u^{2'})\,\delta(u^3 - u^{3'})$, la valeur des $G^\sigma_{\mu'\nu''}$ peut s'écrire de la façon suivante :

$$G^\sigma_{o'o''} = \delta^\sigma_l q^{lk} \{ \delta' \delta''_k - \delta'' \delta'_k \},$$
$$G^\sigma_{k'o''} = \delta^\sigma_o \left\{ \frac{1}{2} \delta' \delta''_k - \delta'' \delta'_k \right\},$$
$$G^\sigma_{k'l''} = -\{ \delta^\sigma_l \delta' \delta''_k - \delta^\sigma_k \delta'' \delta'_l \}.$$

Ces formules s'obtiennent également en partant des identités contractées de Bianchi [5]. En terme des variables canoniques, ces identités se ramènent effectivement à ceci :

$$(2) \qquad \dot{\mathcal{H}}_{\mu'} - \iint G^\sigma_{\mu'\nu''} e^{\nu''} \mathcal{H}_\sigma \, d^3 u \, d^3 u'' = 0.$$

Lorsque $\tilde{\xi}^\sigma = e^\sigma \delta t$, la formule (1) devient triviale : $\delta e^\sigma = \dot{e}^\sigma \delta t$. La théorie des groupes de transformations continues permet d'interpréter la situation de la manière suivante : les transformations de contact de générateur $\tilde{H}\, dt$, forment un sous-groupe invariant du groupe des transformations de coordonnées de générateur

$$J = \int \mathcal{H}_\sigma \tilde{\xi}^\sigma d^3 u.$$

La condition d'invariance :

$$0 = [\mathrm{HJ}] = \int \mathcal{H}_\sigma \, \delta e^\sigma \, d^3u - \dot{\mathrm{J}} = \int \mathcal{H}_\sigma \left(\delta e^\sigma - \dot{\xi}^\sigma \right) d^3u - \iint [\mathcal{H}_{\mu'} \mathcal{H}_{\nu''}] \, e^{\mu'} \tilde{\xi}^{\nu''} \, d^3u' \, d^3u''$$

est effectivement satisfaite, grâce aux formules (1) et (2).

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) L. P. EISENHART, *Riemannian geometry*, Princeton University Press, 1949, p. 149.

(2) Associé à la seconde forme fondamentale $\Omega_{kl} \, du^k \, du^l$.

(3) Pour les symboles *préalablement définis*, tels que n^σ, nous écrirons $\partial n^\sigma / \partial u^k = n^\sigma_k$, $\partial n^\sigma / \partial t = \dot{n}^\sigma$, de même $\partial n^\sigma / \partial x^\rho = n^\sigma_\rho$. Un point, comme dans $n^\sigma_{.\rho}$, signifie la dérivée covariante.

(4) P. A. M. DIRAC, *Proc. Roy. Soc.*, A, 246, n° 1245, 1958, p. 333.

(5) J. KATZ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1386.

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Sur le choix des potentiels retardés et la condition de Lorentz.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

J'ai l'intention de justifier, d'une manière directe, l'emploi d'une détermination habituelle des potentiels scalaire et vecteur retardés, reliés entre eux par la condition de Lorentz.

Pour ce but, je partirai de l'expression du champ électromagnétique rayonné par un radiateur sphérique, étudié dans une Note antérieure ([1]), à partir des seules équations de Maxwell et des conditions aux limites qui en résultent; l'unicité de la solution est ainsi assurée ([2]). Je ferai tendre vers zéro le rayon de la sphère. A la limite, on obtient le doublet électrique de Hertz. Le champ magnétique est donné par la relation (7) de ma Note ([1]), que je rappelle :

$$H(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n+1} \psi^{(1)}_{2n+1}(k_0 r)\, P^1_{2n+1}(\cos\theta). \tag{1}$$

Conformément à l'expression (14) de ma Note ([1]), les coefficients a_{2n+1} ont pour valeurs :

$$a_{2n+1} = i\sqrt{\frac{2}{\pi}}\,\omega\varepsilon_0 E_0 a \frac{4n+3}{4(n+1)(2n+1)} \frac{\displaystyle\int_{\frac{\pi}{2}-\frac{\alpha}{2}}^{\frac{\pi}{2}+\frac{\alpha}{2}} P^1_{2n+1}(\cos\theta)\sin\theta\, d\theta}{\left\{\dfrac{d}{dt}\left[t^{\frac{1}{2}} H^{(2)}_{2n+\frac{3}{2}}(t)\right]\right\}_{t=k_0 a}}. \tag{2}$$

Laissant r fixe dans l'équation (1), je ferai tendre le rayon de la sphère, a, vers zéro. Les relations de récurrence des fonctions cylindriques de première espèce montrent que seul est à prendre en compte, dans la série (1), le terme $n = 0$. Appliquant des formules connues relatives aux fonctions de Hankel d'ordre demi-entier ([3]), on trouve finalement

$$H(r, \theta) = A\left(\frac{1}{r^2} + \frac{ik_0}{r}\right) e^{-ik_0 r} \sin\theta, \tag{3}$$

où A est un coefficient inconnu, dont la valeur sera déterminée par la suite. On remarque que l'expression analytique de la relation (3) est la même que celle qui caractérise le doublet électrique de Hertz ([4]).

Il est facile de trouver la valeur du coefficient inconnu A. En un point quelconque de l'espace, le champ magnétique est proportionnel à la valeur qu'il prend au voisinage du radiateur, c'est-à-dire à la densité superficielle du courant électrique sur la sphère; le principe de superposition, applicable dans le cas du vide, me permet alors d'écrire, pour $k_0 \to 0$, les relations précédentes demeurant valables :

$$H(r, \theta) = K I_0 l \frac{1}{r^2} \sin\theta, \tag{4}$$

le moment $M_0 = I_0 l$ étant celui du doublet électrique équivalent au radiateur sphérique de rayon infiniment petit.

Le coefficient inconnu K de la formule (4) peut être calculé comme il suit : étant donné un conducteur linéaire indéfini, parcouru par un courant constant d'intensité I_0, une intégration facile permet d'exprimer H d'après (4); en outre, l'application du théorème d'Ampère $\int_{(C)} \vec{H}\, d\vec{l} = I$, équivalent à l'équation de Maxwell (3) de ma Note [1], dans le vide, avec $\partial\vec{D}/\partial t = 0$, nous conduit à la valeur

(5) $$K = \frac{1}{4\pi}.$$

Je retrouve, en définitive, l'expression connue du champ magnétique H (r, θ) rayonné par un doublet de Hertz :

(6) $$H(r, \theta) = \frac{M_0}{4\pi}\left(\frac{1}{r^2} + \frac{ik_0}{r}\right) e^{-ik_0 r} \sin\theta.$$

Les valeurs des composantes $E_r(r, \theta)$ et $E_\theta(r, \theta)$, se déduisent de (6) par les équations de Maxwell.

Or, ces expressions sont identiques à celles qu'on obtient à partir des potentiels retardés, scalaire et vecteur, reliés entre eux par la condition de Lorentz [4], et qui ont la forme différentielle :

(7) $$dV = \frac{\rho_0}{4\pi\varepsilon_0 r} e^{i\omega\left(t - \frac{r}{c}\right)} dv,$$

(8) $$d\vec{A} = \frac{\mu_0 \vec{j}_0}{4\pi r} e^{i\omega\left(t - \frac{r}{c}\right)} dv;$$

on peut passer du régime sinusoïdal à un régime quelconque, si, en chaque point de l'espace, ρ et $\vec{j}$ peuvent être représentés par des intégrales de Fourier (ou de Laplace) :

(9) $$\rho = \int_{(C_1)} A(\omega)\, e^{i\omega t}\, d\omega,$$

(10) $$\vec{j} = \int_{(C_2)} \vec{B}(\omega)\, e^{i\omega t}\, d\omega;$$

les potentiels retardés élémentaires reçoivent alors les expressions

(11) $$dV = \frac{dv}{4\pi\varepsilon_0 r} \int_{(C_1)} A(\omega)\, e^{i\omega\left(t - \frac{r}{c}\right)} d\omega,$$

(12) $$d\vec{A} = \frac{\mu_0\, dv}{4\pi r} \int_{(C_2)} \vec{B}(\omega)\, e^{i\omega\left(t - \frac{r}{c}\right)} d\omega,$$

soit

(13) $$dV = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\rho\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dv,$$

(14) $$d\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{\vec{j}\left(t - \frac{r}{c}\right)}{r} dv.$$

Pour un courant d'intensité constante I, la forme (14) du potentiel vecteur élémentaire entraîne la loi de Biot et Savart :

$$d\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} I \, d\vec{l} \wedge \frac{\vec{r}}{r^3}. \tag{15}$$

On sait, d'ailleurs, que les expressions (13) et (14) entraînent, *a posteriori*, la condition de Lorentz ([5]) :

$$\operatorname{div}\vec{A} + \frac{1}{c^2}\frac{\partial V}{\partial t} = 0. \tag{16}$$

En définitive, il est établi, par un calcul direct, que les expressions (13) et (14), qui entraînent (16) conduisent aux mêmes résultats que l'application des équations de Maxwell.

(*) Séance du 16 septembre 1963.

([1]) P. Poincelot, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1768.

([2]) P. Poincelot, *Précis d'Électromagnétisme théorique*, 1963. *Les conditions aux limites*, p. 75-92; *Critérium d'unicité*, p. 93-113.

([3]) G. Petiau, *La théorie des fonctions de Bessel exposée en vue de ses applications à la Physique mathématique*, C. N. R. S., 1955, p. 74-76.

([4]) P. Poincelot, *Précis d'Électromagnétisme théorique*, p. 295-303.

([5]) M. Jouguet, *Traité d'Électricité théorique*, III, 1960, p. 54-57.

SPECTROSCOPIE. — *Le spectre visible et infrarouge proche de la molécule* Au Sn. Note (*) de MM. **Michel Collette** et **Jean Schiltz**, présentée par M. Jean Lecomte.

Dans la vapeur émise par un alliage d'or et d'étain, chauffé à 2 500°C dans un four de King, en atmosphère d'argon, nous avons observé un spectre de bandes dont deux systèmes, dans le rouge extrême (7 200 Å) et l'infrarouge proche (8 800 Å), sont dus à la molécule Au Sn. L'étude détaillée du premier permet de déceler un effet isotopique provenant de l'étain, et un dédoublement de spin relativement important des niveaux $^2\Sigma$.

1. Marcel Ackerman et ses collaborateurs signalent qu'ils ont observé et étudié, par la méthode du spectrographe de masse, une molécule Au Sn ionisable, dans la vapeur émise par un alliage d'or et d'étain ([1]). Nous avons examiné le spectre émis par cette vapeur portée à haute température.

Chauffant au four de King une petite grenaille d'étain enveloppée dans une feuille d'or, on obtient un alliage qui ne mouille pas le charbon; sa tension de vapeur, vers 2 500°C, est au contraire assez élevée pour provoquer une sorte de caléfaction; le globule liquide se montre très mobile, il faut le retenir entre deux petites cales de charbon. Pourtant, la paroi du four est attaquée et assez rapidement percée.

Le spectre émis par la vapeur, photographié avec une optique de verre, se compose de quatre systèmes. L'un est certainement le système A de la molécule Au_2 ([2]); un autre, désigné provisoirement comme système B de Au Sn, s'étend de 3 800 à 4 000 Å : probablement incomplet, et peu intense en émission, il n'apparaît que vers 2 600°C et les bandes de Swan de C_2 gênent alors son observation.

2. La figure 1 représente l'extrémité, du côté des grandes longueurs d'onde, de la photographie du spectre sur film infrarouge Kodak courant; l'étalonnage est fourni par le néon et le krypton, et par le doublet du potassium présent dans le spectre. La température est environ 2 300°C.

Les longueurs d'onde dans l'air et les nombres d'ondes (pour le vide) des diverses têtes observées, ainsi que les distances entre têtes consécutives, se trouvent rassemblées dans le tableau I. En raison de la très faible dispersion des prismes, la précision ne dépasse pas une dizaine de cm^{-1}. Nous ne disposons pas d'autres renseignements pour le système A, le réseau à 2 160 traits par millimètre de notre spectrographe n'ayant pas accès à cette région spectrale; ce système est d'ailleurs probablement coupé par la limite de sensibilité du film.

Comme le montre l'étude à haute dispersion du système A', il s'agit, en réalité, de têtes de séquences. L'une d'elles, très nette, correspond à la tête 0-0; pour les autres, ce n'est pas la première bande qu'on pointe, mais la deuxième ou la troisième, plus loin dans le rouge. Il en

TABLEAU I.

Mesures à faible dispersion.

Tête.	λ_{air} (Å).	ν_{vide} (cm^{-1}).	$\Delta\nu$ (cm^{-1}).
	Système A.		
Floue	8 986	11 125	
			223
Nette	8 810	11 348	
			177
Très floue	8 677	11 525	
	Système A'.		
Douteuse	7 438	13 440	
			239
Floue	7 308	13 679	
			208
Très nette	7 199	13 887	
			174
Un peu floue	7 110	14 061	
			166
Très floue	7 027	14 227	
			132
Douteuse	6 962	14 359	

TABLEAU II.

Nombre d'ondes des têtes R *du système* A' *de* AuSn *pour l'isotope* 120 (*le plus lourd*).

v'-v''.	Séquence $\Delta v = -1$.	$\Delta\nu_{118}$.
1.0	14 069,3	+0,86
2.1	14 055	+0,81
3.2	13 040,4	+0,74
4.3	13 025,3	+0,70
5.4	14 010,4	+0,64
6.5	13 995,1	+0,58
7.6	13 978,9	+0,52
8.7	13 963,1	+0,47
9.8	13 946,7	+0,41

v'-v''.	Séquence $\Delta v = 0$.	$\Delta\nu_{118}$.
0.0	13 893,2	−0,03
1.1	13 881,4	−0,09
2.2	13 869,2	−0,14
3.3	13 856,5	−0,21
4.4	13 843,3	−0,25
5.5	13 830	−0,32

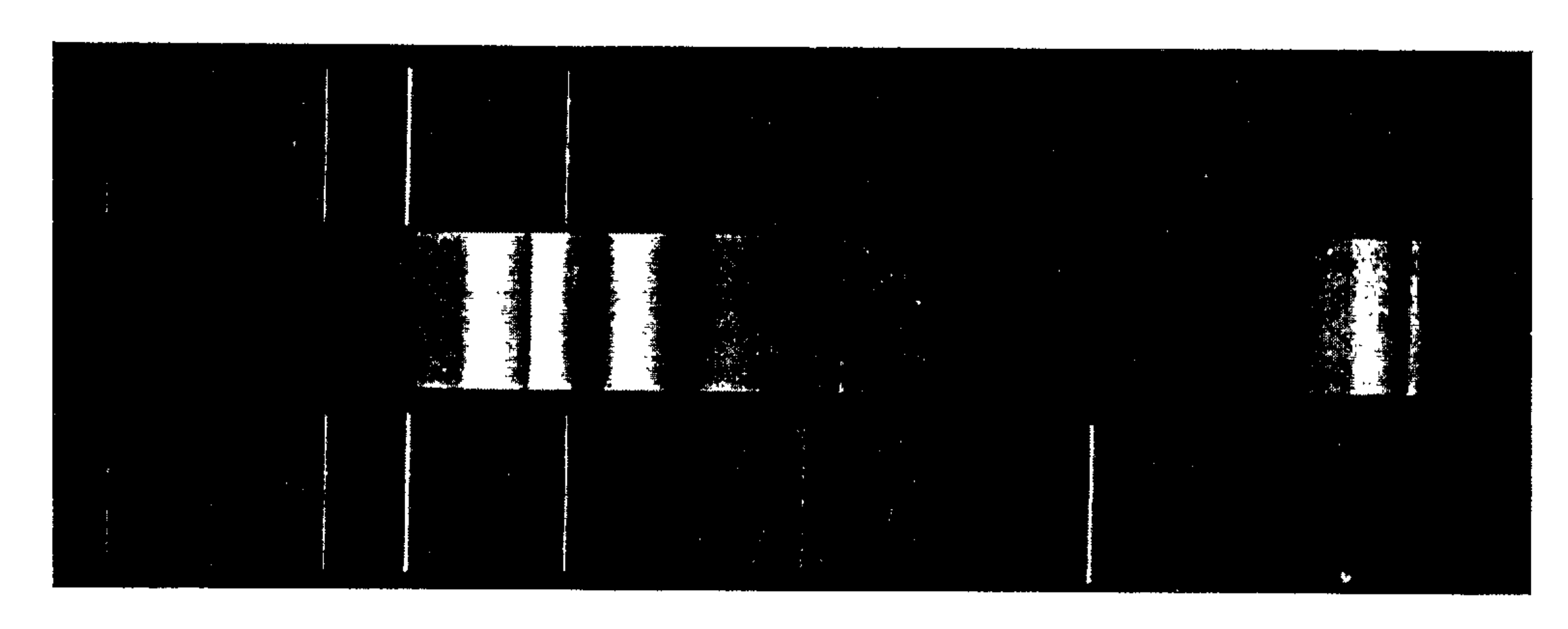
v'-v''.	Séquence $\Delta v = +1$.	$\Delta\nu_{118}$.
0.1	13 705,4	−0,98
1.2	13 696,2	−1,04
2.3	13 685,5	−1,09
3.4	13 674,0	−1,16
4.5	13 662,2	−1,21
5.6	13 650,1	−1,27
6.7	13 637,5	−1,32
7.8	13 624,5	−1,38
8.9	13 611,2	−1,43
9.10	13 597,3	−1,50
10.11	13 583,1	−1,55

v'-v''.	Séquence $\Delta v = +2$.	$\Delta\nu_{118}$.
4.6	13 481,5	−2,16
5.7	13 468,9	−2,22
6.8	13 457,5	−2,27
7.9	13 445,8	−2,33
8.10	13 433,6	−2,39
9.11	13 421	−2,45
10.12	13 407,8	−2,50
11.13	13 394,4	−2,56
12.14	13 380,5	−2,61
13.15	13 366,3	−2,68
14.16	13 351,4	−2,73

résulte que, pour le système A, la distance entre niveaux supérieurs n'atteint probablement pas 223 cm^{-1}, tandis qu'entre les premiers niveaux inférieurs elle dépasserait un peu 177 cm^{-1}.

3. A haute dispersion, chacune de ces « têtes » fournit une séquence; chaque bande comporte des têtes R et Q distances de 2 à 3 cm^{-1}.

En regard de chaque tête R observée pour l'isotope 120 (abondance 33 %) le tableau II donne le déplacement isotopique calculé pour ^{118}Sn (abondance 24 %). Or, on observe dans les séquences $\Delta v = +1$ et $\Delta v = -1$ de nombreuses têtes triples ou quadruples : nous avons pu attribuer avec toute la précision souhaitable (0,1 cm^{-1}) une vingtaine des têtes supplémentaires à l'isotope 118, et trois à l'isotope 116.



Systèmes A et A′ de Au Sn.
Étalonnage néon-krypton. Les longueurs d'onde croissent vers la droite.

Les quatre ou cinq premiers niveaux sont fort bien représentés, et les suivants à 1 ou 2 cm^{-1} près, par la formule

$$\nu = 13\,899,0 + 179,0\left(v' + \frac{1}{2}\right) - 1,44\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,03\left(v' + \frac{1}{2}\right)^3 - \left[190,4\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - 1,26\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2 + 0,04\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^3\right].$$

Tandis que l'état fondamental de l'or est un niveau $^2S_{1/2}$, celui de l'étain correspond à un triplet ^3P régulier. L'état fondamental de la molécule peut donc être $^2\Sigma^-$ ou $^2\Pi$. La seconde solution nous apparaît plus probable : d'abord il semble que l'état supérieur soit le même pour les systèmes A et A′; d'autre part, c'est ce qui se produit pour les halogénures d'étain, et la séparation du doublet reste pour tous de l'ordre de 2 400 cm^{-1} : ici elle serait encore du même ordre, environ 2 540 cm^{-1}.

Les deux systèmes A et A′ seraient, dans ce cas, les transitions d'un même état supérieur Σ aux deux niveaux inférieurs $^2\Pi_{3/2}$ et $^2\Pi_{1/2}$; une étude à haute dispersion du système A permettrait de confirmer cette hypothèse.

(*) Séance du 9 septembre 1963.

(1) M. ACKERMAN, J. DROVART, F. STAFFORD et G. VERHAEGEN, *J. Chem. Phys.*, 36, nº 6, 1962, p. 1 557-1 560.

(2) B. KLEMAN, S. LINDKVIST et L. E. SELIN, *Arkiv för Fusik*, 8, 1954, p. 505.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Possibilité d'un effet stérique de l'environnement sur la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de systèmes conjugués.* Note (*) de MM. **Maurice Montagné** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Marcel Delépine.

La possibilité d'une explication stérique à des anomalies spectrales liées particulièrement à la présence d'un radical néopentyle sur un système conjugué est discutée, ainsi que la validité des corrélations additives simples entre l'absorption et le nombre et la position des radicaux; l'influence de ces radicaux sur les niveaux énergétiques des états fondamental et excité est envisagée.

Nous avons antérieurement signalé [(1), (2)] certaines particularités constatées dans le spectre ultraviolet de systèmes conjugués de la forme RR'C=CH—X (X = —$COCH_3$, —NO_2) : déplacement bathochrome sensible de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ lorsque les radicaux R et R' augmentent et se ramifient, atteignant des proportions inattendues lorsque l'un d'eux, au moins, est le radical néopentyle.

Des observations analogues ont été rapportées, concernant des composés à fonctions diverses en série aromatique (3), et ces déplacements ont été attribués à un effet de nature électronique, notamment à une polarisabilité particulière du radical néopentyle, équivalant à une sorte d'extension supplémentaire du système conjugué, et favorisant le transfert de charge qui accompagne le passage de l'état fondamental à l'état excité.

Dans les cas auxquels nous nous intéressons, il semble plus vraisemblable d'attribuer *a priori* à un effet d'ordre stérique les perturbations apportées par ce radical, dont les propriétés polaires en d'autres circonstances ne paraissent pas anormales, mais dont les effets d'encombrement sont bien connus; son coefficient σ^*, égal à — 0,165, est en effet voisin de ceux des radicaux isopropyle et isobutyle entre lesquels il se situe, mais sa constante stérique E_s, égale à —1,74, est très importante (sans être toutefois plus forte que celle du radical tertiobutyle) (4).

Tableau I.

Caractéristiques de la bande $\pi \rightarrow \pi^*$ des nitriles RR'C=CH—CN.

R.	R'.	λ_{max} (mµ).	ε_{max}.
Me	Et	212	11 800
Me	Pr	213	10 700
Me	Hex	213	14 000
Et	Et	212	12 200
Pr	Pr	213	12 800
Me	néoPent	219	14 000

[Mesures faites en solution dans l'alcool. Les résultats concernant les cinq premiers nitriles sont tirés de (5).]

Il nous est apparu, cependant, que cet effet stérique se localiserait alors certainement au niveau du carbone β. En effet, un déplacement bathochrome similaire, maximal pour le radical néopentyle, peut se constater aussi pour les nitriles α, β-éthyléniques β, β-disubstitués (tableau I), dont le groupe fonctionnel a une géométrie telle qu'il échappe en grande partie à l'influence stérique des radicaux situés en β.

Par ailleurs, nous avons également observé à plusieurs reprises que les deux stéréoisomères tels que (I) et (II) :

Me | Me
R⟩=⟨=O | Me⟩=⟨=O
Me | R

avaient la même absorption ([6]).

Il ne pourrait donc s'agir que d'une contrainte s'exerçant entre les deux radicaux R et R′ géminés, et qui serait maximale dans le cas du groupement néopentyle. Si cette contrainte se trouve être moins forte dans l'état excité que dans l'état fondamental, on pourrait admettre une sorte d'assistance stérique de la transition. Cette idée rejoint, du reste, celle qui a été formulée à propos d'effets bathochromes constatés dans des composés carbonylés conjugués à double liaison exocyclique [([7]), ([8])], et selon laquelle on observerait un tel effet lorsque, du fait du passage de la molécule à l'état excité, les électrons s'éloignent d'un site de contrainte. Encore faudrait-il, pour juger du bien-fondé de ces hypothèses, connaître avec exactitude la géométrie de l'état excité.

Nous avons ainsi été amenés à reconsidérer d'une façon plus générale la corrélation entre la position de la bande V ← N et la présence de substituants en diverses positions sur le système conjugué. De telles corrélations additives ont souvent été recherchées ([9]) : Woodward a proposé un incrément constant de 11 mμ par substituant alkyle (en prenant pour base la méthylvinylcétone), Evans et Giliam ([10]) ont observé que, pour un substituant déterminé, l'incrément lié à la position β est supérieur à celui qui caractérise la position α, et Forbes et Shilton ([11]) ont tenté de rationnaliser ces différences sur la base de modifications conformationnelles et d'interventions de l'hyperconjugaison; enfin, L. F. Fieser et M. Fieser ([12]) ont retenu les incréments de 12 mμ pour la position β et 10 mμ pour la position α.

Ces corrélations semblent, en fait, pouvoir même être élargies, en englobant aldéhydes et cétones, c'est-à-dire, en définitive, les trois positions 1, 2 et 3 du squelette de base représenté par celui de l'aldéhyde acrylique :

$$-\overset{3}{\underset{|}{C}}=\overset{2}{\underset{|}{C}}-\overset{1}{\underset{|}{C}}=O$$

avec les incréments suivants, valables pour des radicaux méthyles :

TABLEAU II.

	Alcool (mμ).	Cyclohexane (mμ).
Méthyle en position 1.................	1,5	2
» » 2.................	9	10
» » 3.................	11	10

mais il est net qu'il apparaît une anomalie pour toutes les molécules dans lesquelles deux radicaux se trouvent simultanément en position 3 :

TABLEAU III.

Structure du composé.	Substitutions.	λ_{max} (mμ) (alcool) calc.	obs.	écart.	λ_{max} (mμ) (cyclohexane) calc.	obs.	écart.
C=C–C=O	–	–	207	–	–	203	–
C=C–C=O .... │ C	1	–	208,5	–	–	205	–
C=C–C=O .... │ C	2	–	216	–	–	213	–
C–C=C–C=O	3	–	218	–	–	213	–
C=C–C=O .... │ │ C C	1, 2	217,5	217,5	0	215	214,5	–0,5
C–C=C–C=O .... │ C	1, 3	219,5	220	–0,5	215	215	0
C–C=C–C=O .... │ C	2, 3	227	226	–1	223	222,5	–0,5
C–C=C–C=O .... │ C	3, 3	229	235,5	+6,5	223	228	+5
C–C=C–C=O .... │ │ C C	1, 2, 3	228,5	228	–0,5	225	223	–2
C–C=C–C=O .... │ │ C C	1, 3, 3	230,5	236	+5,5	225	231	+6
C–C=C–C=O .... │ │ C C	2, 3, 3	238	245	+7	233	240	+7
C–C=C–C=O .... │ │ │ C C C	1, 2, 3, 3	239,5	245,5	+6	235	238,5	+3,5

On voit donc déjà apparaître au niveau des substituants méthyles un effet qui pourrait être dû à la même cause que celui que nous avons mis en évidence.

Si, en définitive, les altérations spectrales constatées sont attribuables à une déformation des angles valenciels sur le carbone β, il est intéressant de rapprocher ceci des conclusions publiées récemment par C. S. Foote [13] au sujet des modifications de l'état d'hybridation d'un carbone par suite de contraintes stériques.

Nous avons déterminé (par une méthode qui sera exposée par ailleurs) les variations du niveau énergétique des orbitales π et π* séparément (et non pas seulement la distance entre ces deux niveaux), en fonction de la nature des radicaux présents en β, dans des cétones du type $RR'C=CH-COCH_3$; il apparaît qu'en passant de méthyle à néopentyle (pour ne considérer ici que les cas extrêmes), il se produit une déstabilisation de l'état fondamental et une stabilisation de l'état excité.

D'autres types de structures doivent être examinés pour préciser la part réelle qui pourrait revenir à un effet stérique dans l'explication des faits observés.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) P. Arnaud et M. Montagné, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 998.
(2) M. Montagné et P. Arnaud, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4001.
(3) W. M. Schubert et coll., *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 1285; *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 559.
(4) R. W. Taft, *in* M. S. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*, J. Wiley, chap. 13.
(5) R. Heilmann, J. M. Bonnier et G. de Gaudemaris, *Comptes rendus*, 244, 1957 p. 1787 et J. M. Bonnier, *Thèse*, Grenoble, 1958.
(6) P. Arnaud, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1785.
(7) W. M. Schubert et W. A. Sweeney, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 2297.
(8) O. H. Wheeler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 3216.
(9) H. H. Jaffé et M. Orchin, *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, J. Wiley, p. 207.
(10) L. K. Evans et A. E. Gillam, *J. Chem. Soc.*, 1941, p. 815.
(11) W. F. Forbes et R. Shilton : *a. J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 786; *b. J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 436.
(12) L. F. et M. Fieser, *Natural Products Related to Phenanthrene*, Reinhold, New-York, 1949, p. 192.
(13) C. S. Foote, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 579.

(Laboratoire de Chimie organique, Faculté des Sciences, rue François-Raoult, Grenoble.)

RADIOACTIVITÉ. — *Sur les mobilités d'ions radioactifs naturels obtenus en atmosphère filtrée.* Note (*) de MM. **Daniel Blanc**, **Jacques Fontan** et **Manuel Juan**, présentée par M. Francis Perrin.

Les mobilités des ions de ThA et de ThB se formant dans la chambre de désintégration de notre appareil de dosage des gaz radioactifs naturels de l'air sont mesurées par la méthode de Zeleny. Les ions se divisent en deux groupes de mobilités $(0,82 \pm 0,03)\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$ et $(1,65 \pm 0,05)\ \text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1}$.

La méthode de Zeleny ([1]) a été utilisée récemment par Bricard ([2]) pour déterminer la mobilité des ions radioactifs naturels de l'atmosphère. Nous avons repris cette méthode pour mesurer les mobilités des ions radioactifs de ThA et de ThB qui se forment dans la chambre de désintégration de notre appareil de dosage des gaz radioactifs naturels. On trouvera dans ([3]) la description et le principe de fonctionnement de cet appareil.

Dispositif expérimental. — On dispose à la sortie de la chambre de désintégration un cylindre métallique de 5 cm de rayon, long de 120 cm, dans l'axe duquel est tendu un fil de tungstène de 0,1 mm de diamètre; le fil est à une tension négative de V volts par rapport au cylindre. Un filtre, placé après ce précipitateur électrostatique, arrête les particules neutres. L'ensemble est placé en circuit fermé, et l'air est ainsi recyclé. On injecte avant les filtres d'entrée du thoron, extrait de façon continue d'une solution de nitrate de thorium.

Mobilité des ions. — Nous avons d'abord vérifié que tous les ions créés sont chargés positivement. Des ions de mobilité $k\,(\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{V}^{-1})$ se déposeront sur une longueur l (cm) de fil donnée par

$$l = \frac{b^2 - a^2}{CkV}\, v,$$

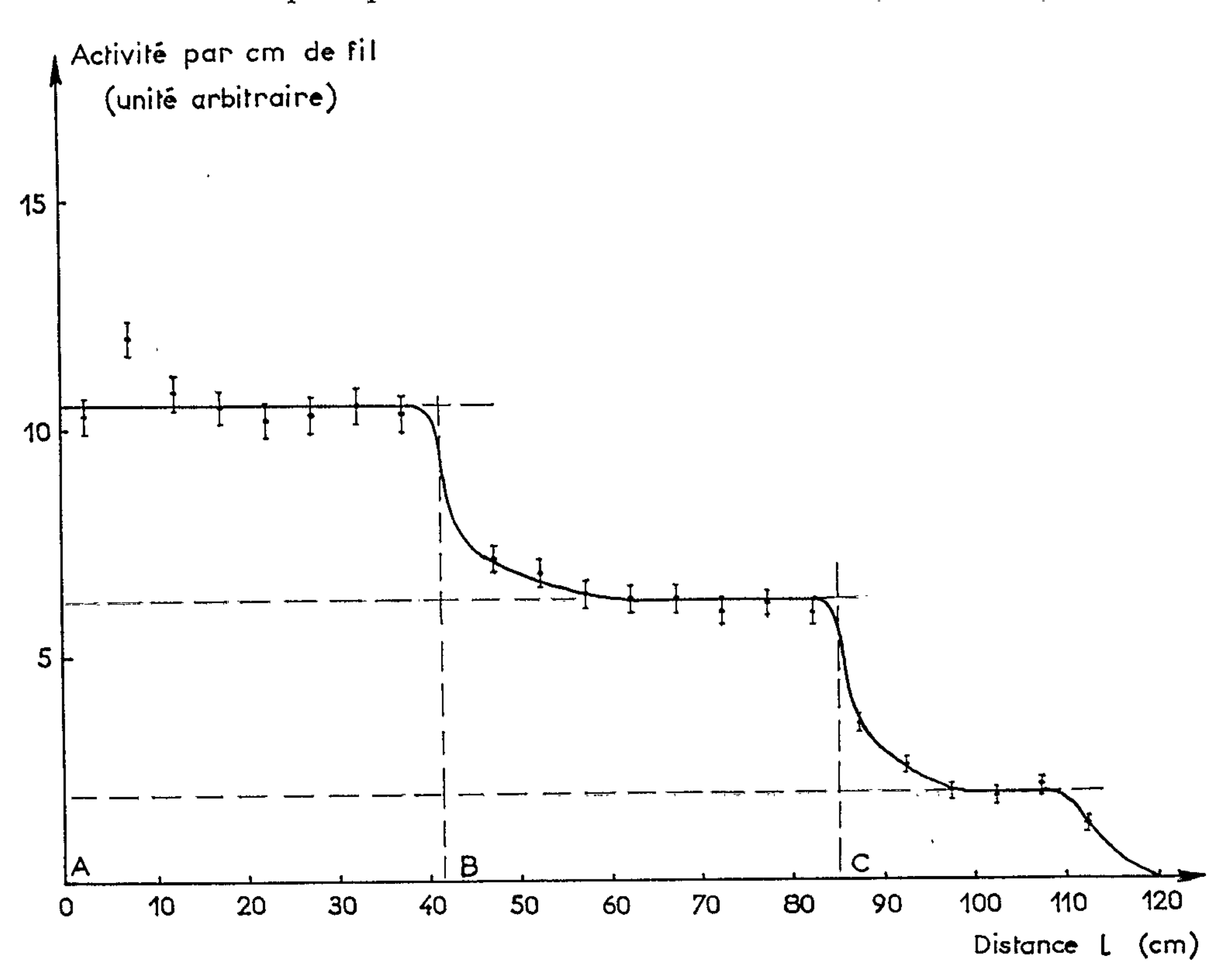
b (cm) étant le diamètre interne du cylindre, a (cm) le diamètre du fil, C (u. é. s. C. G. S.) la capacité du précipitateur, $v\,(\text{cm}.\text{s}^{-1})$ la vitesse, supposée uniforme, de l'air dans le précipitateur.

Si n est le nombre d'ions de mobilité k pénétrant dans le cylindre, le nombre dn de ces ions collectés sur chaque élément de longueur dl du fil est

$$\frac{dn}{dl} = \frac{nCkV}{v(b^2 - a^2)}.$$

On déduit le spectre des mobilités des ions de la distribution de l'activité radioactive tout le long du fil. Nous avons mesuré cette activité α par la méthode de Renoux ([4]) : le fil est découpé en tronçons de longueurs égales, qu'on place entre deux scintillateurs de ZnS. La figure donne la variation de l'activité en fonction de la distance à l'origine du fil; les deux points décalés sont dus aux effets électrostatiques d'extrémité.

Un premier groupe est collecté sur une longueur AB de 42,5 cm environ; sa mobilité est $k_1 = (1,65 \pm 0,08)$ cm^2.s^{-1}.V^{-1}. Un second groupe est collecté sur une longueur AC voisine de 85 cm; sa mobilité est $k_2 = (0,82 \pm 0,04)$ cm^2.s^{-1}.V^{-1}. Au-delà du point C, l'activité résiduelle est due aux ions de ThA provenant de la désintégration du thoron présent à l'intérieur du précipitateur.



Interprétation. — k_1 est égal à deux fois k_2, aux erreurs expérimentales près. Il est très improbable qu'une telle variation de mobilité puisse provenir de différences de masses entre les aérosols; de plus, si l'introduction de vapeur d'eau augmente le taux de recombinaison (c'est-à-dire la proportion des molécules neutres par rapport aux ions), elle ne modifie absolument pas les mobilités. Nous pensons que les ions de mobilités k_2 et k_1 sont des aérosols qui portent une et deux charges électriques, respectivement.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) J. Zeleny, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 195, 1901, p. 186.

(2) J. Bricard, J. Pradel et A. Renoux, *Geofis. Pura Appl. Ital.*, 50, 1961, p. 235.

(3) J. Fontan, D. Blanc, M. Bonnafous et A. Bouville, *Il Nuovo Cimento*, 23, 1962, p. 132.

(4) A. Renoux, *Thèse de spécialité*, Paris, 1961.

(Centre de Physique nucléaire de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Nouveaux progrès dans la purification par « zone fondue » de l'aluminium.* Note (*) de MM. **Gilles Revel** et **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

La méthode de la « zone fondue », employée au Laboratoire de Vitry, depuis 1952, permet d'obtenir de l'aluminium d'une très grande pureté (1). Nous décrirons dans ce travail les résultats des progrès récents que nous avons réalisés au cours de ces deux dernières années en utilisant notamment un appareillage à fonctionnement automatique.

Nous avons utilisé des nacelles en graphite aussi pur que possible pour les dimensions utilisées (460 × 20 × 20 mm). Elles sont recouvertes intérieurement d'une pellicule d'alumine de haute pureté. Le revêtement intérieur ainsi réalisé protège l'aluminium d'une pollution éventuelle par le graphite et présente, en outre, l'avantage d'éliminer les risques de collage de l'aluminium fondu à la nacelle. Cette nacelle repose dans un tube de silice fondue transparente et le chauffage est assuré par un four à résistance. Ce four fortement calorifugé comporte en sa partie centrale un élément chauffant de 8 cm de long et peut se déplacer à différentes vitesses de la tête à la queue des barreaux. Sa température est maintenue constante, à quelques dixièmes de degré près, à l'aide d'un régulateur de température. En fin de passage lorsque tout le barreau est solidifié, le four revient automatiquement en tête à l'aide d'un moteur auxiliaire assurant un déplacement rapide. Au début de chaque passage l'excédent de chaleur nécessaire à la fusion du métal de tête est fourni au moyen d'un dispositif agissant sur le régulateur de température.

Ainsi pour des vitesses de déplacement inférieures à 30 mm/h un même réglage du régulateur de température permet de maintenir une zone liquide de longueur constante à 15 % près pendant tout le déplacement de celle-ci. Dans ces conditions, le rapport de la longueur de la zone liquide à la longueur totale du barreau est de 1/10e.

Le premier passage est effectué sous un vide de 1.10^{-3} torr et la suite du traitement sous argon à une pression de 30 torrs. Nous constatons une élimination satisfaisante des impuretés volatiles au cours du passage sous vide et nous ne décelons aucune pollution par le milieu ambiant.

Les essais traceurs radioactifs faits par Montariol (2) et de nombreux travaux théoriques (3) ont montré l'influence de différents facteurs tels la vitesse de déplacement de la zone, le nombre de passages, la composition du métal de base, sur la purification par zone fondue. A partir du même métal de base, nous avons fait trois traitements de 10 passages chacun, à des vitesses de 5, 20 et 60 mm/h. Le contrôle des résultats obtenus a été fait au moyen des mesures de la résistivité électrique à 20,4°K, ce qui donne une idée précise de l'efficacité de la zone fondue à ces différentes

vitesses pour l'élimination des impuretés dans leur ensemble. Les courbes de la figure 1 : $\rho_H = R_{20,4°K}/R_{293°K} = f$ (position le long du barreau) montrent que l'effet de la zone fondue est presque le même à 5 mm/h qu'à 20 mm/h pour les impuretés directes (élément dont le coefficient de partage K entre les phases solide et liquide de l'aluminium est plus petit que 1). Par contre, la migration des impuretés inverses (coefficient K plus grand que 1) vers la tête est beaucoup plus nette à 5 mm/h ainsi que le prouve la nette remontée de la résistivité. La courbe relative à une vitesse de déplacement de la zone de 60 mm/h est nettement décalée par

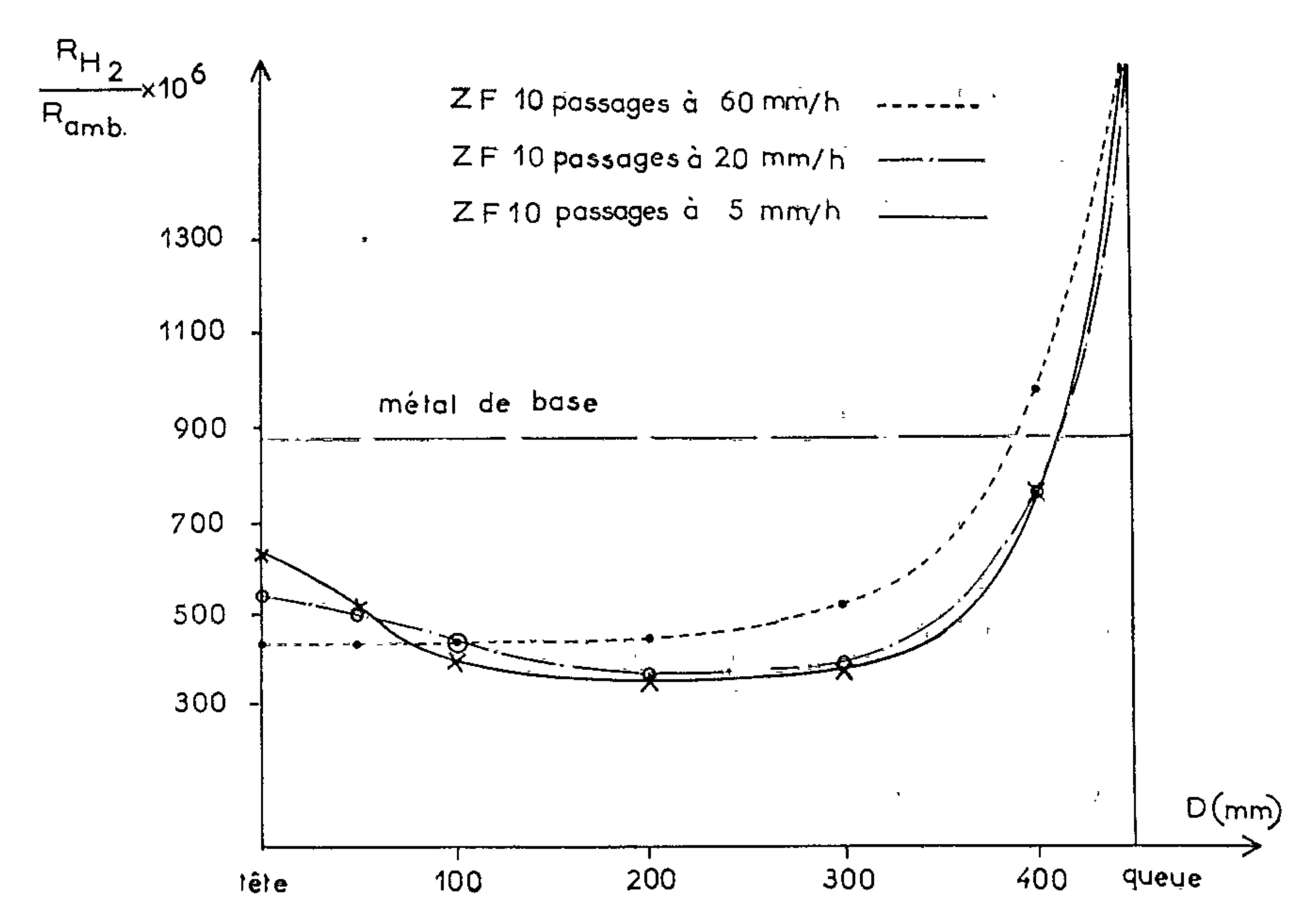


Fig. 1. — Influence de la vitesse de déplacement de la zone fondue sur la répartition des impuretés le long du barreau après 10 passages de zone.

rapport aux deux autres. De plus, nous ne décelons aucune action de la zone fondue sur les impuretés inverses. Compte tenu des essais de vitesse ci-dessus et de la limite de l'efficacité de la méthode au bout d'un certain nombre de passages à une vitesse déterminée, nous avons adopté les conditions opératoires suivantes : dix passages à 20 mm/h, remplacement de la partie la plus impure du lingot par un métal d'une pureté voisine de celle du métal de base, mais dépourvu d'impuretés inverses (ce métal provient d'un barreau traité précédemment par zone fondue) et dix nouveaux passages à 5 mm/h. Dans ces conditions nous obtenons des courbes du type de celles de la figure 2 qui montrent une bonne purification du métal sur une portion relativement importante du lingot, environ les trois quarts.

Au cours de cette étude le contrôle de la pureté de nos échantillons a été fait par mesure de la résistivité électrique et analyse par radioactivation.

Les mesures de la résistivité relative à la température de l'hydrogène liquide, exprimée par le rapport $R_{20,4°K}/R_{293°K} = \rho_H$, ont été choisies pour leur simplicité d'emploi dans le contrôle de la purification, mais pour les échantillons les plus purs, la détermination de la résistivité résiduelle absolue exige des mesures à la température de l'hélium liquide [4].

Les analyses faites par radioactivation ont porté sur une soixantaine d'éléments, les limites de détection étant pour la plupart de 10^{-9} [5].

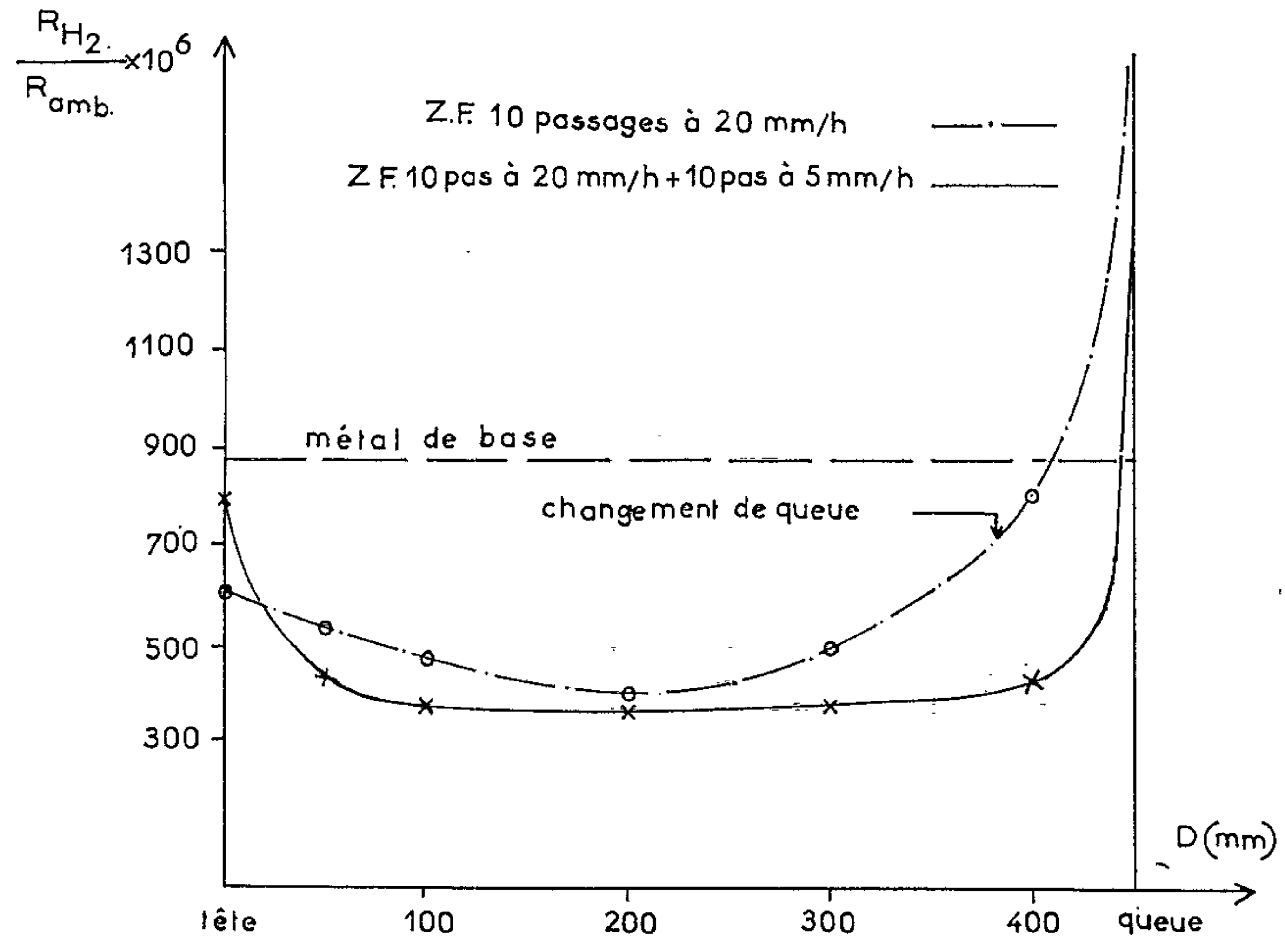


Fig. 2. — Efficacité d'une purification par zone fondue associant un traitement de 10 passages de zone à 20 mm/h et un second traitement de 10 passages à 5 mm/h effectués après renouvellement du métal de la queue.

L'analyse faite à 100 mm de la tête d'un lingot traité décèle une concentration globale en impuretés de $0{,}35.10^{-6}$. Par ailleurs en considérant la somme des limites de détection des éléments recherchés et non decelés, il est certain que la concentration globale en impuretés de nos aluminiums de zone fondue ne dépasse pas quelques 10^{-6}.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

[1] F. Montariol, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 477 et *Rev. Met.*, 50, 1953, p. 768; F. Montariol, R. Reich, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815.

[2] F. Montariol, *Thèse*, Paris, 1955; *Publ. scient. et tech. Min. Air*, n° 344.

[3] W. G. Pfann, *Zone Melting*, John Wiley and Sons, New-York, 1958.

[4] F. Montariol et R. Reich, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3357 et 3535.

[5] Colloque international : *Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté*, Paris, 1959 (Éditeur : Centre National de la Recherche Scientifique, 15, quai Anatole-France, Paris, 7e).

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le processus élémentaire des transformations ordre-désordre dans les alliages ternaires or-cuivre-nickel dérivant de* AuCu *par substitution partielle du nickel au cuivre.* Note (*) de M. **Michel Gantois**, présentée par M. Georges Chaudron.

Lorsqu'on chauffe lentement un alliage de ce type contenant plus de 3 atomes % de nickel, l'apparition du désordre se fait en deux temps :

— une diminution progressive du degré d'ordre à grande distance S de la forme ordonnée (I); dans le cas de l'alliage à 5 atomes % de nickel S décroît de 1 à 0,7;

— un mécanisme de transformation biphasée $I \rightarrow \alpha$ qui intervient au-delà de la valeur limite du degré d'ordre précédemment atteinte.

La substitution de plus de 3 atomes % de nickel au cuivre dans les alliages or-cuivre de composition stœchiométrique AuCu a pour effet d'empêcher la formation de la forme ordonnée intermédiaire AuCu (II) orthorhombique. On peut donc étudier dans ces alliages la transformation directe $I_{(\text{quadratique})} \rightleftarrows \alpha_{(\text{désordonnée})}$ qui se fait par un mécanisme biphasé entraînant l'existence d'un domaine de mélanges (α + I) sur le diagramme d'équilibre.

Le chauffage progressif de la forme (I) de l'alliage à plus de 3 % de nickel abaisse son degré d'ordre. On retrouve ici une propriété déjà établie dans le cas de $AuCu_3$ (I) ([1]). Une étude systématique de l'influence de la vitesse de refroidissement v_R de l'échantillon sur le degré d'ordre à grande distance S de l'alliage à 5 atomes % de nickel trempé (*fig.* 1) montre que la

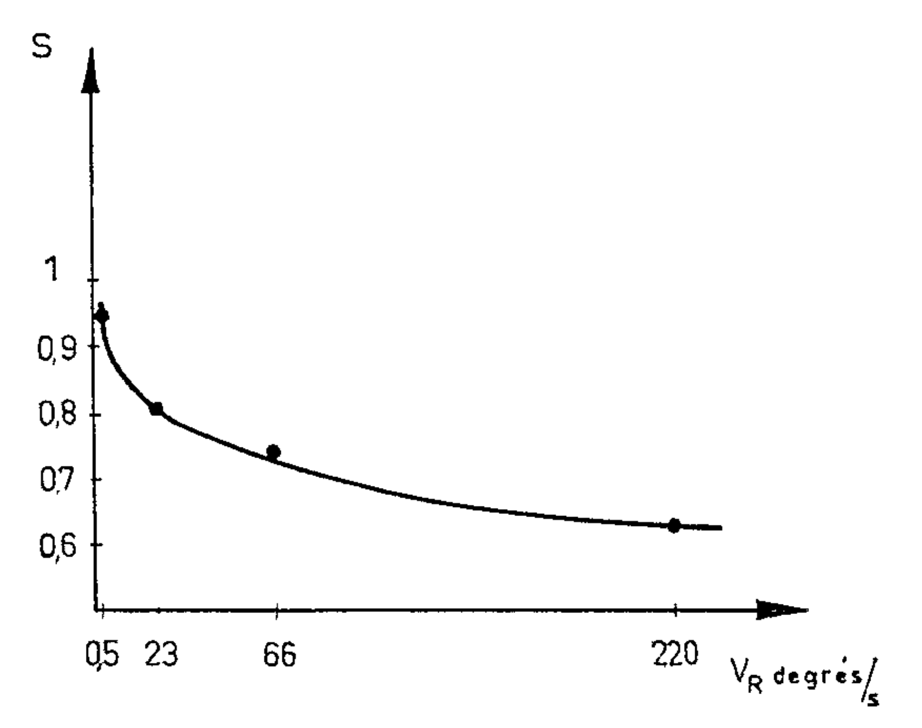


Fig. 1. — Variations du degré d'ordre S de la phase ordonnée en fonction de la vitesse de refroidissement d'un alliage contenant 5 atomes % de nickel recuit à 387°C. Trempe à l'eau : v_R = 220°C/s.

trempe à l'eau (v_R = 220°C/s) suffit pour conserver à la température ordinaire l'état d'ordre atteint à la température d'équilibre. La courbe de la figure 2 représente, à l'équilibre, les variations de S en fonction de la température. On voit que le degré d'ordre voisin de 1 à la température de 150°C décroît lentement puis plus rapidement jusqu'à la température T_{c_1} (*fig.* 2). A cette température les variations de S subissent une

discontinuité qui correspond au passage de la zone monophasée (I) à la zone biphasée (α + I). Comme la plupart des raies de (I) quadratique et de (α) cubique sont séparées, on peut déterminer à chaque température le rapport pondéral C_I/C_α de ces phases à partir du rapport d'intensités I_I/I_α grâce à la formule

$$\frac{C_I}{C_\alpha} = \frac{(I_{200})_I}{(I_{200})_\alpha}\frac{V_I^2}{V_\alpha^2}\frac{\left[\dfrac{1+\cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}nF^2D\right]_\alpha}{\left[\dfrac{1+\cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}nF^2D\right]_I},$$

que nous avons appliquée aux réflexions (200) des deux formes.

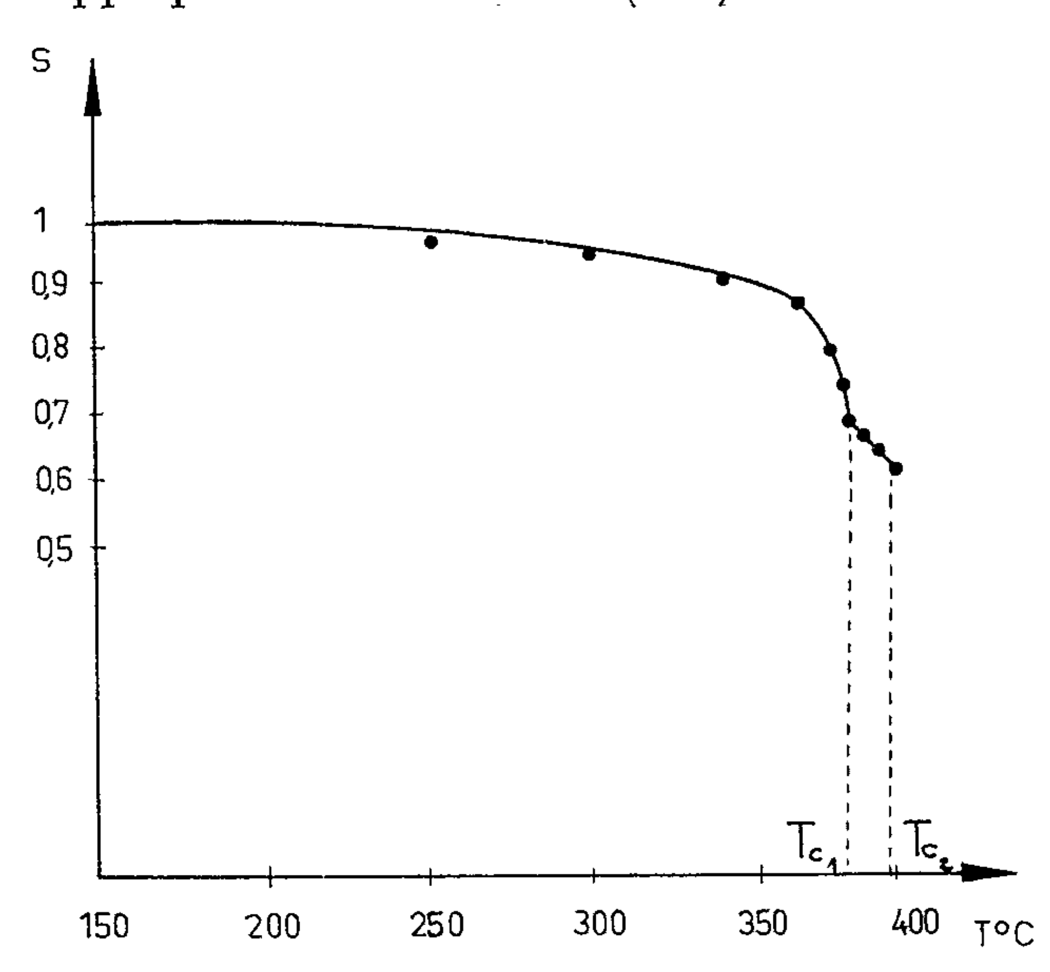


Fig. 2. — Variations, à l'équilibre, de S en fonction de la température d'un alliage contenant 5 atomes % de nickel.

Dans cette formule, V représente les volumes élémentaires des mailles, θ_m l'angle de réflexion par la lame du monochromateur, θ les angles de Bragg des réflexions (200), n leurs facteurs de multiplicité, F leur facteur de structure, D leurs facteurs de Debye.

La figure 3 montre que les valeurs obtenues à une température donnée sont pratiquement indépendantes de la vitesse de refroidissement de l'échantillon même à 0,5°C/s qui est la vitesse la plus faible que nous ayons utilisée.

Le tableau ci-après montre que le rapport des phases (I) et (α) en équilibre à différentes températures T obéit, aux erreurs d'expériences près, à la règle classique $\overline{MP}/\overline{MO} = C_I/C_\alpha$ (*fig.* 4).

T°C	384.	385.	386.	387.
$\dfrac{\overline{MP}}{\overline{MO}}$	3,10	1,91	1,12	0,85
$\dfrac{C_I}{C_\alpha}$	2,90	1,94	1,05	0,90

Cette vérification quantitative constitue une preuve du caractère biphasé de la transformation.

Nous avons pu également mesurer le degré d'ordre S le long d'une isotherme telle que OP située à l'intérieur du domaine à deux phases (α + I).

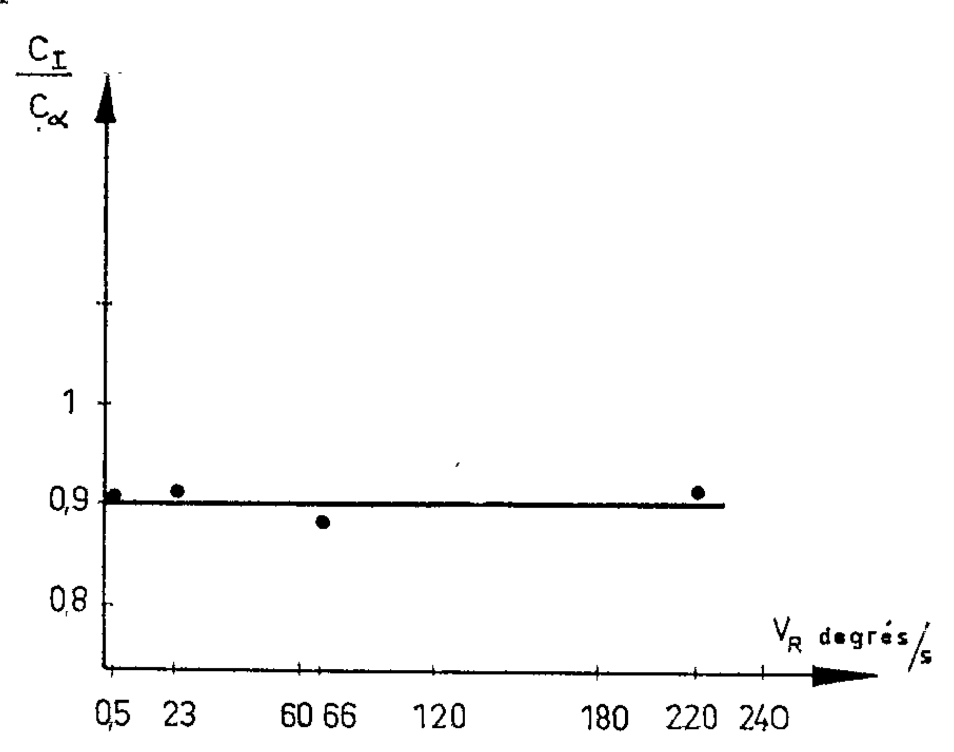


Fig. 3. — Variation du rapport pondéral C_I/C_α des phases I et α en fonction de la vitesse de refroidissement d'un alliage contenant 5 atomes % de nickel recuit à 387°C.

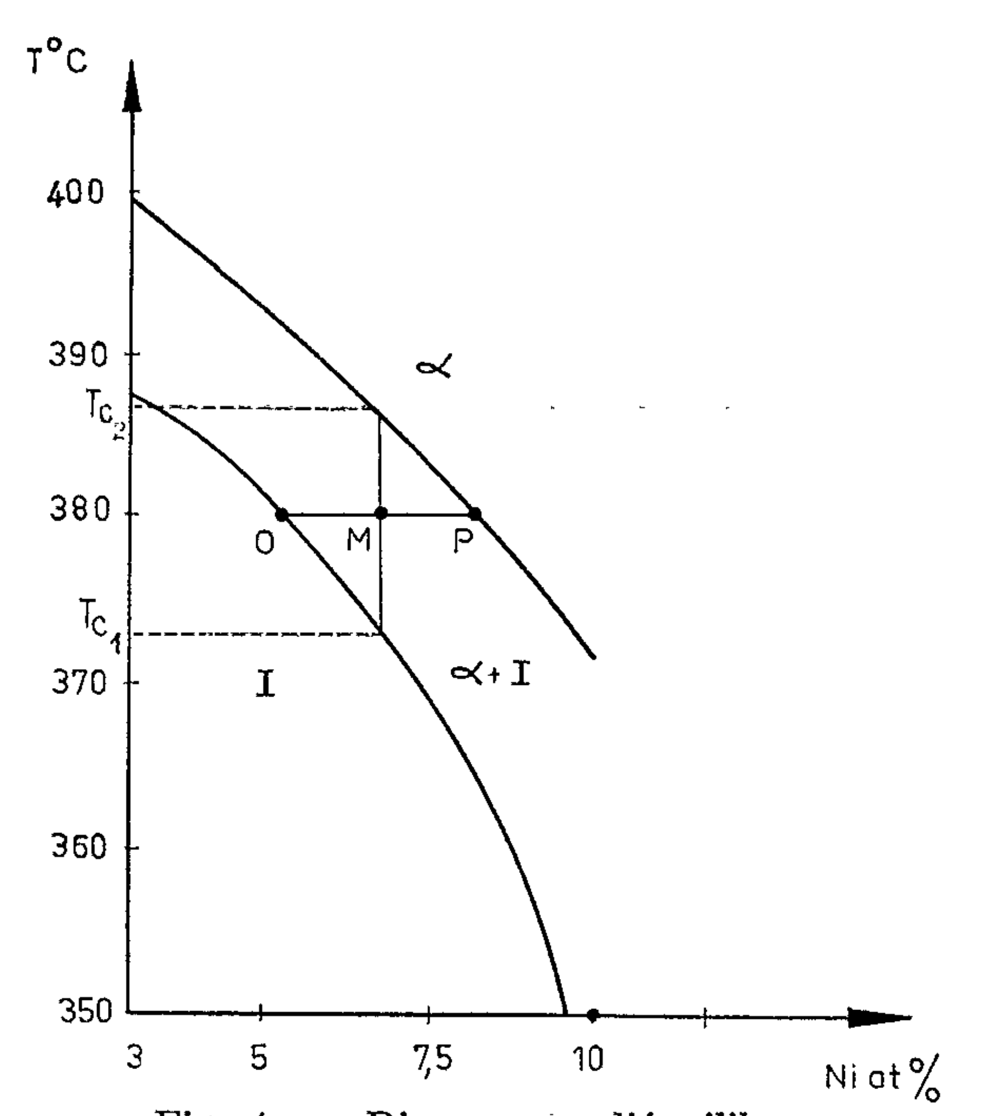


Fig. 4. — Diagramme d'équilibre des alliages dérivés de la composition stœchiométrique AuCu par substitution de 3 à 10 atomes % de nickel au cuivre.

Nous avons trouvé qu'il est constant et égal à celui de la solution solide limite dont la composition est définie par le point O de l'isotherme considérée. C'est ainsi que pour l'alliage à 5 atomes % de nickel nous avons trouvé à la température de 387°C un degré d'ordre S = 0,61, alors qu'à

cette même température la solution solide limite, qui renferme 3 atomes % de nickel d'après le diagramme d'équilibre, est caractérisée par un degré d'ordre S = 0,63. Ces deux valeurs sont identiques aux erreurs d'expériences près.

Il résulte de l'ensemble de ces considérations que la transformation que subit un alliage au chauffage (ou au refroidissement) est une transformation complexe comprenant deux processus distincts :

— une variation continue du degré d'ordre à longue distance en phase unique;

— une transformation avec changement de phase qui intervient lorsqu'un certain degré d'ordre limite a été atteint par la phase unique.

Les cinétiques de ces deux transformations sont extrêmement différentes : le processus de transformation de la phase ordonnée est rapide et la structure stable à température élevée ne peut être retenue que par une trempe assez énergique, par exemple une trempe à l'eau (v_R = 220°C/s); la transformation biphasée est lente et une vitesse de refroidissement de 0,5°C/s suffit pour l'interrompre.

Ce dernier fait justifie le procédé de trempe à l'air utilisé par A. Pianelli pour étudier le diagramme de phase des alliages binaires or-cuivre ([2]). La très grande différence entre les cinétiques de ces deux phénomènes explique l'efficacité des traitements thermiques que nous avons utilisés pour obtenir, dans les meilleurs délais, les états d'équilibre à basse température ([3]).

(*) Séance du 23 septembre 1963.

([1]) M. Gantois et A. Pianelli, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3995.

([2]) A. Pianelli, *Thèses*, Nancy, novembre 1960.

([3]) M. Gantois, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3689.

*(Laboratoire de Physique de l'État métallique,
Faculté des Sciences et E. N. S. M. I. M., Nancy.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Application de la méthode de l'essai de traction interrompue à l'étude de la polygonisation et des processus de recristallisation dans des fils de zinc.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Hilger** et **René Faivre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs mettent en évidence les processus de polygonisation, de recristallisation primaire et de recristallisation secondaire dans des fils de zinc de 1 mm de diamètre grâce à des expériences de traction interrompue, puis reprise après recuit et à une étude statistique des variations de la grosseur des grains.

La matière première utilisée pour la fabrication des fils est du zinc renfermant 200.10^{-6} d'insoluble dans l'acide sulfurique, 120.10^{-6} de produits réducteurs et $0,2.10^{-6}$ d'arsenic. Ce métal est fondu dans un creuset de graphite, coulé à l'air dans une nacelle de porcelaine puis recuit pendant 48 h à 80°C. Des ébauches de $60\times5\times5$ mm³ sont travaillées au laminoir à gorges de façon à réduire leur section carrée à 2×2 mm². On effectue, dans la même gorge, deux passes dans un sens et deux passes en sens opposé. On fait tourner l'ébauche de 90° autour de son axe longitudinal entre chacun de ces passages. A la fin du laminage, on soumet le métal à un recuit de 2 h à 80°C.

Le tréfilage est pratiqué à l'aide de filières en carbure de tungstène échelonnées de 0,1 en 0,1 mm depuis 2 mm jusqu'à 1 mm. Le fil est engagé toujours dans le même sens. Un recuit de 20 mn à 80° C est effectué toutes les deux passes. On soumet le fil terminé à un recuit de 1 h à 80°C.

Les fils de 1 mm de diamètre ainsi préparés donnent une courbe de traction très sensiblement reproductible et ne présentent pas de phénomènes de vieillissement. L'allongement à la rupture varie de 38 à 42 %.

L'essai de traction interrompue, puis reprise, permet de définir l'état du métal après le recuit. Si L désigne la limite élastique conventionnelle à 0,2 % près juste avant recuit et F cette limite juste après recuit, on peut caractériser l'influence du recuit par la valeur du rapport L/F. Les courbes de la figure 1 représentent les variations du rapport L/F en fonction du taux d'écrouissage A % pour des recuits de 20 mn à des températures comprises entre — 5 et 300°C.

Pour un repos de 20 mn à — 5°C, le rapport L/F décroît lorsque le taux d'écrouissage augmente et tend vers une limite égale à 0,86. Cependant la courbe de traction après repos se place très exactement dans le prolongement de la courbe avant repos. Il se produit uniquement un phénomène de restauration [(1), (2)].

Le repos à 20°C et le recuit à 80°C entraînent une rapide décroissance du rapport L/F aux faibles taux d'écrouissage suivie d'une décroissance beaucoup plus lente. Le niveau de la courbe aux taux d'écrouissage élevés dépend beaucoup de la température de revenu. Il est de 0,75 environ

pour le repos à 20°C et de 0,55 pour le recuit à 80°C. La courbe de traction après repos ou recuit se place très nettement au-dessous du prolongement de la courbe avant repos. Les dimensions moyennes des grains varient assez peu avec le degré d'écrouissage (*fig.* 2). Au phénomène de restauration vient se superposer un phénomène polygonisation.

Pour des recuits de 20 mn à 125 et à 155°C, on obtient (*fig.* 1) des courbes qui présentent un pseudo-palier dont le niveau dépend assez peu

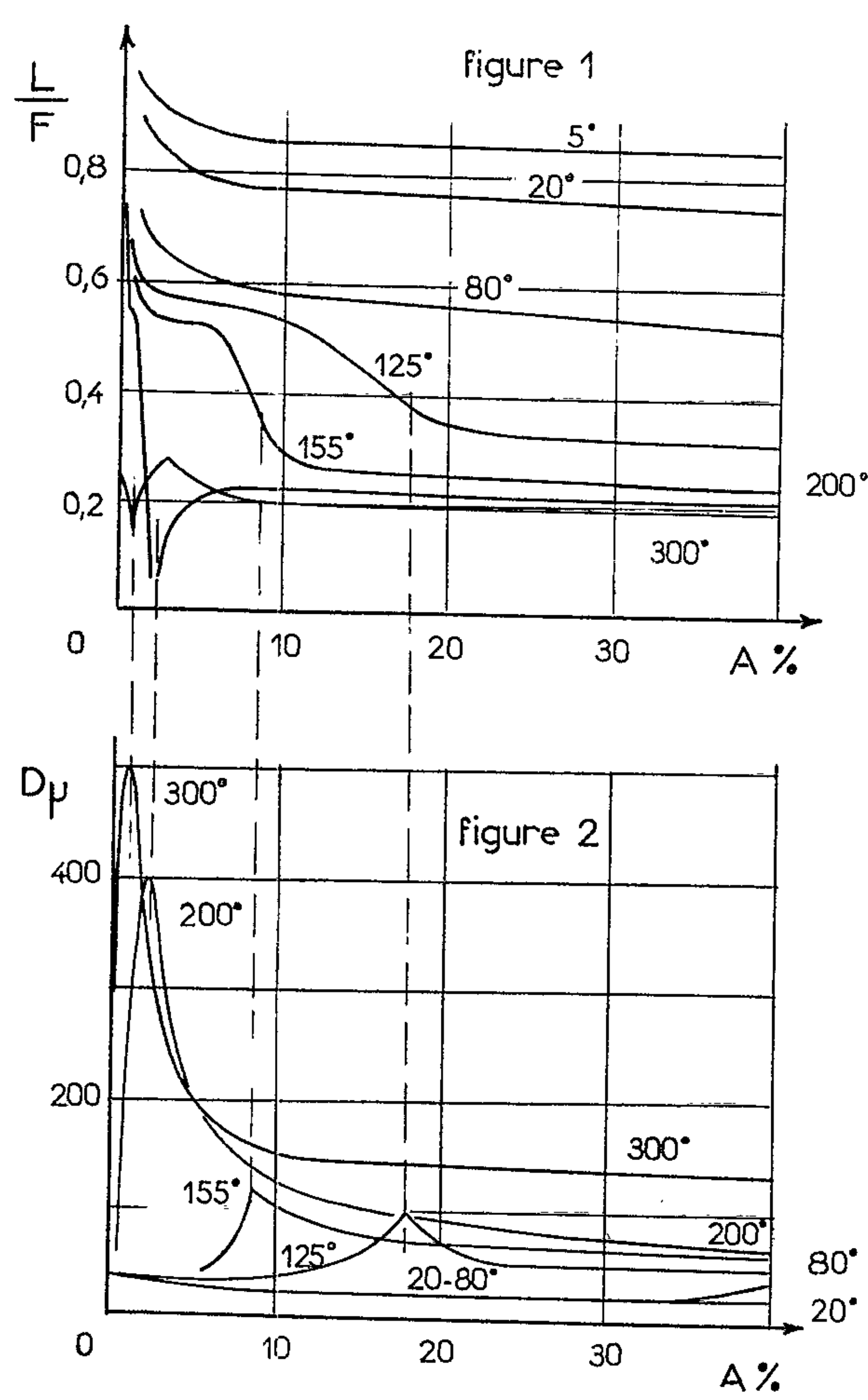


Fig. 1. — Courbes de variations du rapport L/F de la limite élastique L juste avant recuit à la limite élastique F juste après recuit, en fonction du taux d'écrouissage avant recuit pour des températures de repos comprises entre — 5 et 300°C.

Fig. 2. — Variations du diamètre moyen D, exprimé en microns, des cristaux formés au cours du recuit de recristallisation en fonction du degré d'écrouissage avant recuit pour les mêmes températures que pour les courbes de la figure 1.

de la température, puis une partie descendante aboutissant à un véritable palier. Le pseudo-palier correspond à la polygonisation déjà observée aux températures intermédiaires. Le véritable palier correspond à la recristallisation primaire. Les courbes de variations du diamètre des grains en fonction du degré d'écrouissage avant recuit, représentées à la

figure 2, montrent qu'il se produit effectivement un grossissement du grain. Les pics d'écrouissage critique de la figure 2 correspondent exactement aux parties descendantes des courbes de variations du rapport L/F en fonction du degré d'écrouissage avant recuit.

Les recuits effectués à 200 et 300°C provoquent une polygonisation négligeable ou nulle puisqu'on n'observe pratiquement pas de palier intermédiaire. La courbe atteint rapidement un palier dont le niveau, de l'ordre de 0,25, est pratiquement indépendant de la température de recuit. La partie descendante des courbes de la figure 1 correspond très exactement au pic d'écrouissage critique extrêmement accusé qu'on obtient pour les recuits effectués à ces températures (*fig.* 2).

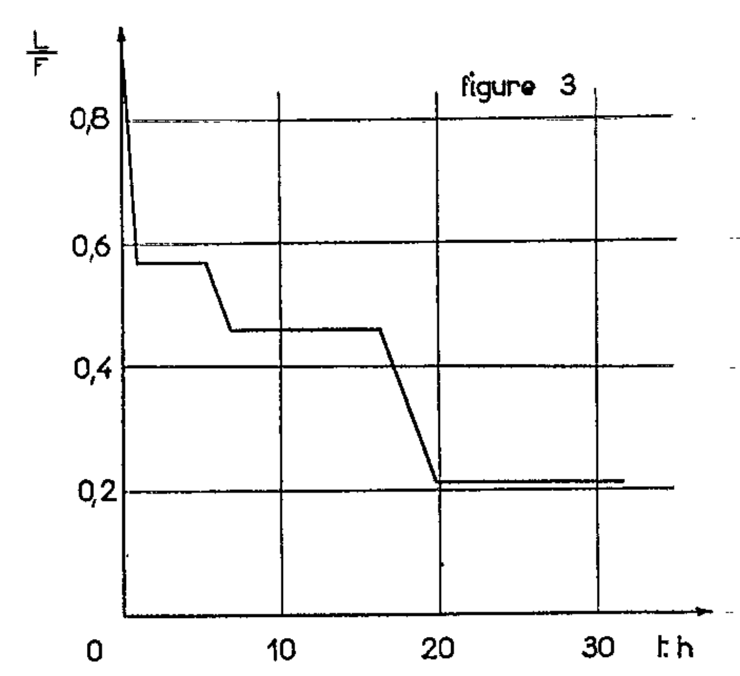


Fig. 3. — Variations du rapport L/F en fonction du temps pour une température de recuit de 155°C et un taux d'écrouissage de 3,7 %.

L'ensemble de ces expériences montre qu'on obtient une recristallisation primaire dès 125°C. La recristallisation secondaire peut être observée aux températures intermédiaires, par exemple à 155°C, pour de faibles taux d'écrouissage et des durées de recuit nettement plus longues que celles que nécessite la polygonisation.

C'est ainsi que la courbe de la figure 3 qui donne les variations du rapport L/F en fonction du temps pour un taux d'écrouissage de 3,7 % présente, en plus du palier de polygonisation (L/F = 0,58), et du palier de recristallisation primaire (L/F = 0,22), un palier intermédiaire (L/F = 0,48). Si l'on interrompt le recuit au bout de 10 à 15 mn (second palier) on observe que quelques grains seulement de métal se sont considérablement développés parallèlement à l'axe du fil. On a bien un phénomène de recristallisation secondaire avec croissance exagérée de certains grains.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(1) MAYER et FAIVRE, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1601.

(2) Mme DARROU-COLLIGNON et R. FAIVRE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 5141.

(*Laboratoire de Physique de l'état métallique, Faculté des Sciences* et *E.N.S.M.I.M., Nancy.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Détermination du nombre de transport ionique dans le protoxyde de fer.* Note (*) de MM. **Philippe Desmarescaux** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

En mesurant soit la couche de fer déposée à la surface cathodique, soit la quantité de fer dissoute à la surface anodique au cours d'une réaction d' « électrolyse » du protoxyde de fer, il est possible de déterminer le nombre de transport ionique dans celui-ci : à 1000°C, il est trouvé égal à $2,2.10^{-4}$. Les variations de ce nombre de transport avec la température peuvent être comparées aux mêmes variations du coefficient de diffusion, au moyen de la formule d'Einstein généralisée.

Précédemment, nous avons pu montrer que d'importantes perturbations étaient provoquées par le passage d'un courant électrique continu dans le protoxyde de fer ([1]). L'effet observé est analogue à une réaction d'électrolyse se produisant à l'état solide : lorsqu'un échantillon de protoxyde de fer est serré entre deux plaques de fer servant d'amenées du courant continu, on observe, après quelques heures durant lesquelles l'échantillon traversé par le courant est porté à 1000°C par exemple, un dépôt de fer le long de la plaque cathodique (pôle —) et une dissolution d'une certaine épaisseur de la plaque anodique en fer (pôle +). Nous avons pu montrer que ce dépôt est, pour une même température, proportionnel à la densité de courant traversant l'échantillon et à la durée de l'expérience.

Ce dépôt de fer qui représente la contribution des ions à la conductibilité électrique peut donc permettre la mesure du nombre de transport ionique défini comme étant égal au rapport de la conductibilité ionique à la conductibilité totale.

Pour cela, nous faisons passer un courant électrique continu, pendant un temps donné, à travers une couche de protoxyde de fer maintenue entre deux plaques de fer. Nous calculons donc en premier lieu le nombre total de coulombs ayant traversé l'échantillon. Par examen micrographique, nous mesurons ensuite l'épaisseur de la couche de fer déposée sur la surface cathodique par le passage du courant; en rapportant cette épaisseur à la surface totale de l'échantillon tout en tenant compte de la porosité du dépôt, nous pouvons calculer la masse de fer déposée et connaître par l'application de la loi de Faraday, le nombre de coulombs nécessaires pour réaliser ce dépôt. On montre alors facilement que

$$\frac{q_{\text{ions}}}{q_{\text{total}}} = \frac{\sigma_{\text{ions}}}{\sigma_{\text{total}}} = \text{nombre de transport ionique}$$

(q désignant le nombre de coulombs et σ la conductibilité).

La précision de cette détermination dépend, non seulement de l'appréciation de la porosité de ce dépôt, mais encore de la connaissance de la densité du fer déposé. En dehors des couches très nettement poreuses, on peut se demander en effet si les régions du dépôt microscopiquement compactes ont réellement la densité du métal massif.

C'est pour cette raison que nous avons adopté une deuxième méthode de détermination du nombre de transport en mesurant la masse de fer perdue par l'anode au cours de l'expérience. Une telle mesure permet une évaluation plus précise que celle précédemment décrite : en effet, il n'est pas nécessaire dans ce cas d'évaluer la porosité et la densité du fer déposé.

Nous avons reporté sur la figure 1 les résultats obtenus par les deux méthodes. L'écart entre celles-ci s'explique par la valeur trop élevée adoptée pour la densité du fer déposé qui doit être toujours plus ou moins poreux.

Nous prendrons donc les valeurs obtenues par la deuxième méthode avec une marge d'erreur de l'ordre de 10 %.

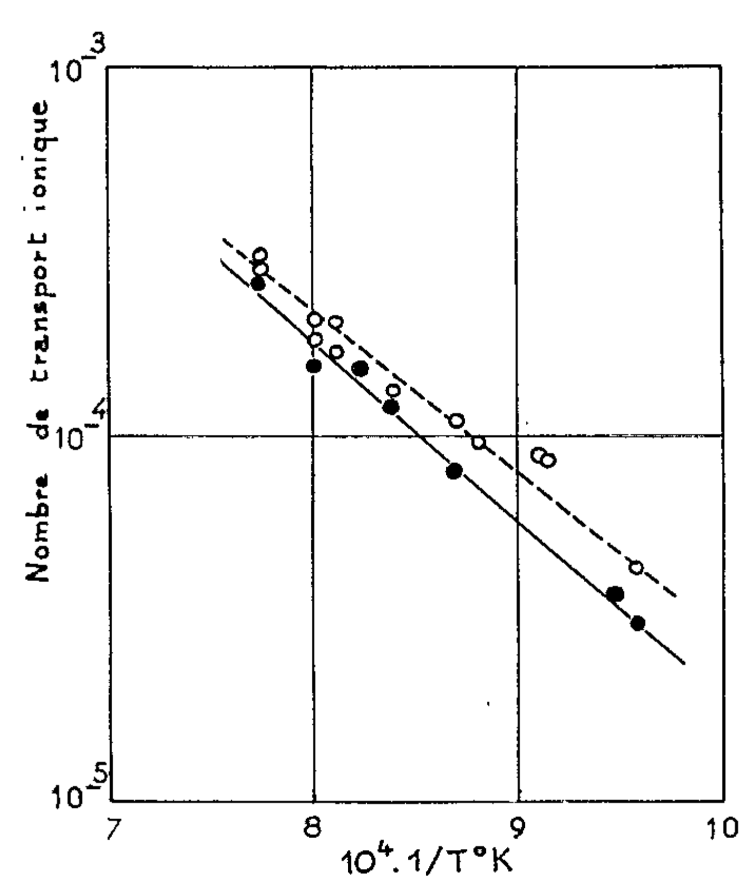


Fig. 1. — Variation du nombre de transport en fonction de l'inverse de la température.
○ Valeurs déterminées à partir des mesures de la quantité de fer déposé sur la surface cathodique.
● Valeurs déterminées à partir des mesures de la diminution d'épaisseur de la surface anodique.

Il est possible de relier ces variations du nombre de transport à celles du coefficient de diffusion. Considérons en effet la relation d'Einstein généralisée s'appliquant à un composé ionique,

$$\frac{D_i}{\sigma_i} = \frac{kT}{n_i z_i^2 e^2},$$

où

D_i et σ_i sont le coefficient de diffusion et la conductibilité des ions de type i;

k, la constante de Boltzmann;

T, la température absolue;

n_i, le nombre total de sites des ions i;

z_i, la valence des ions i;

e, la charge de l'électron.

Si dans le cas du FeO, on considère les ions fer, et si l'on tient compte des effets de corrélation des sauts successifs des ions, on peut écrire

$$\frac{D_{Fe}}{t_{Fe}\,\sigma} = \frac{f k T}{n_{Fe}\,z^2\,e^2},$$

où

D_{Fe} est le coefficient de diffusion du fer dans FeO, analogue à celui déterminé par les radio-indicateurs;

t_{Fe}, le nombre de transport des ions fer;

σ, la conductibilité totale;

f, le facteur de corrélation.

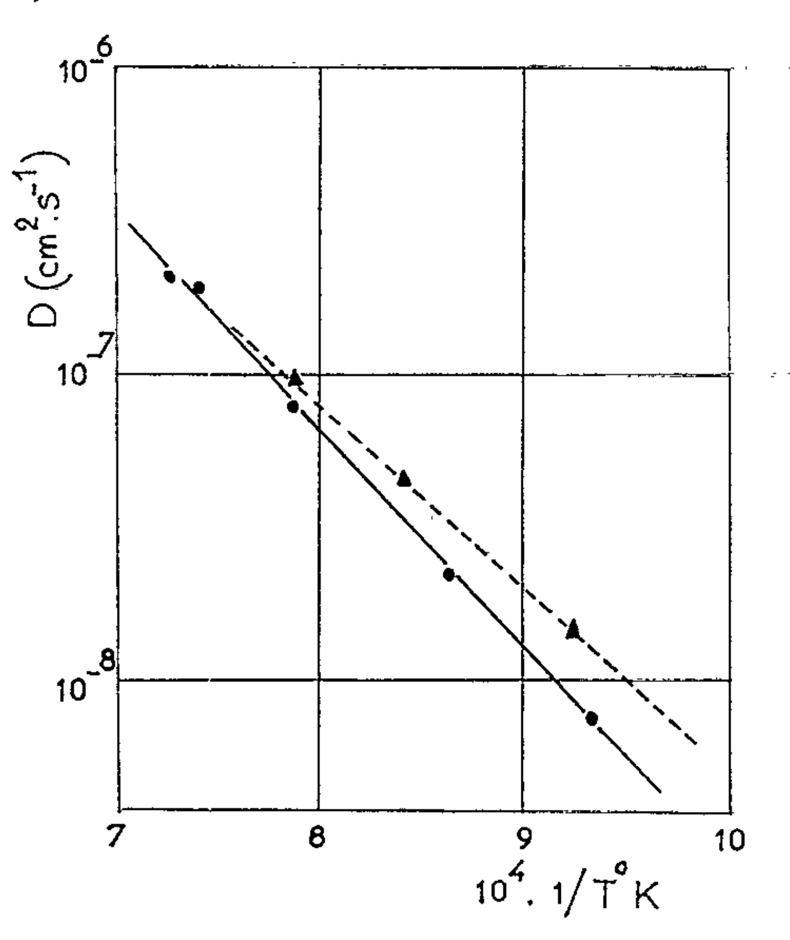


Fig. 2. — Variation du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température.
● Coefficient de diffusion mesuré par la méthode des radiotraceurs.
▲ Coefficient de diffusion calculé à partir des valeurs du nombre de transport.

Ainsi, à partir des valeurs du nombre de transport, on peut calculer un coefficient de diffusion comparable à celui que nous avons mesuré directement par la méthode des traceurs radioactifs ([2]).

Cependant certaines hypothèses doivent être formulées initialement pour permettre ce calcul. Nous supposerons, en effet, comme la plupart des auteurs que le transport ionique dans FeO se fait principalement par les cations ([3]) et donc que la valeur t_{Fe} pourra être confondue avec les valeurs du nombre de transport ionique mesuré précédemment. Nous prendrons, d'autre part, 0,78 comme valeur du facteur de corrélation, cette valeur ayant été calculée théoriquement pour un réseau ionique cubique à faces centrées et pour un mécanisme de diffusion lacunaire. Cette valeur nous semble parfaitement convenir dans le domaine des hautes températures. A basse température cependant ce choix nous semble plus discutable puisqu'il est alors nécessaire d'envisager un mécanisme lacunaire plus complexe faisant

probablement intervenir une association entre les lacunes et les trous électroniques, c'est-à-dire les ions Fe^{+++} [(2), (4)].

Sur la figure 2, sont reportées les variations, en fonction de l'inverse de la température, des coefficients de diffusion mesurés par la méthode des radiotraceurs et calculés à partir des valeurs du nombre de transport ionique. Ces deux courbes se rapportent à un protoxyde de fer ayant la composition *initiale* moyenne de 75,7 % de fer en poids.

Nous voyons donc qu'un accord satisfaisant est obtenu entre les deux déterminations. Une différence n'est sensible qu'aux basses températures, celle-ci pouvant s'expliquer par l'utilisation d'une valeur non justifiée du facteur de corrélation. Une étude théorique pourrait à partir de ces données permettre une meilleure connaissance du mécanisme de diffusion.

Ainsi donc, nous avons pu mesurer le nombre de transport ionique dans le protoxyde de fer. A partir de ces valeurs, en appliquant la formule d'Einstein généralisée, il nous a été possible de calculer un coefficient de diffusion dont les valeurs sont en bon accord, en particulier aux hautes températures, avec celles déterminées par la méthode des traceurs radioactifs.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) PH. DESMARESCAUX et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5133.

(2) PH. DESMARESCAUX et P. LACOMBE, *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie* (sous presse).

(3) R. TYLECOTE et T. MITCHELL, *J. Iron. Steel Inst.*, 196, 1960, p. 445.

(4) PH. DESMARESCAUX et P. LACOMBE, 6e *Colloque de Métallurgie*, C. E. N., Saclay, 1962, p. 189-197.

(*Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'existence et les applications des magnésiens* R—O—CH_2MgCl. Note (*) de MM. **Henri Normant** et **Bertrand Castro**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les éthers chlorométhyliques donnent, en milieu T. H. F., des solutions magnésiennes dont on a étudié la stabilité (C_2H_5—O—CH_2—MgCl) et la condensation avec les dérivés d'acides carboxyliques (esters, amides bisubstitués et nitriles).

L'un de nous a déjà montré que les éthers chlorométhyliques et les éthers chlorés réagissent sur Mg activé par $HgCl_2$ en milieu T. H. F. ([1]) mais non dans les éthers aliphatiques R—O—R. La formation d'éthylène et de formal nous a fait supposer l'existence transitoire d'un réactif magnésien :

$$\text{ÉtO}-CH_2Cl \xrightarrow[\text{T.H.F.}]{Mg} \text{ÉtO}-CH_2-MgCl, \qquad CH_2 + \text{ÉtOMgCl}$$

$$\text{ÉtOMgCl} + ClCH_2-\text{OÉt} \rightarrow MgCl_2 + CH_2(\text{OÉt})_2$$

$$2\,CH_2 \rightarrow CH_2{=}CH_2.$$

En opérant en présence d'un composé carbonylé ([2]) la condensation permet d'obtenir avec de bons rendements des mono-éthers de glycols transformables en aldéhydes, et la transformation globale équivaut à la réaction de Darzens,

$$>C{=}O \xrightarrow{\text{ÉtO}-CH_2-MgCl} >C(OH)-CH_2\text{OÉt} \rightarrow >CH-CHO$$

Les cétones ω chlorées donnent ainsi des aldéhydes chlorés ([3])

$$Cl(CH_2)_n-CO- \rightarrow Cl(CH_2)\underset{|}{C}H-CHO$$

Le réactif antagoniste peut être un dérivé halogéné d'un métal ou d'un métalloïde ([4]). Les esters carboxyliques conduisant à des diéthers de glycols (tableau I),

$$R-\text{COOÉt} \xrightarrow{2\,\text{ÉtO}-CH_2MgCl} R-C(OH)(CH_2\text{OÉt})_2$$

Ceux-ci ont été convertis en alcoyl-acroléines :

$$CH_2{=}C(R)-CHO \quad \text{selon Sommelet } ([5]).$$

Les amides N.N-bisubstitués et les nitriles ont donné des éthoxycétones (Tableau II).

La parution récente d'un travail sur les éthers α-chlorés ([6]) nous amène à publier nos observations sur l'existence réelle du magnésien ÉtO—CH_2—MgCl :

— ÉtO—CH_2Cl attaque Mg, activé par $HgCl_2$, en milieu T. H. F. à température ambiante. La réaction se produit ensuite encore rapidement

TABLEAU I. — $R-C(OH)(CH_2OÉt)_2$.

Réactif.	Produit obtenu.	Formule brute.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.
i-$C_3H_7-COOÉt$	i-$C_3H_7-C(OH)(CH_2OÉt)_2$	$C_{10}H_{22}O_3$	55	$90/_{19}$	$1,429/_{16,5}$	0,940
n-$C_3H_7-COOÉt$	n-$C_3H_7-C(OH)(CH_2OÉt)_2$	$C_{10}H_{22}O_3$	65	$95/_{20}$	$1,424/_{19}$	0,920
i-$C_4H_9-COOÉt$	i-$C_4H_9-C(OH)(CH_2OÉt)_2$	$C_{11}H_{24}O_3$	65	$101/_{20}$	$1,424/_{20}$	0,910
$C_5H_{11}-COOÉt$	$C_5H_{11}-C(OH)(CH_2OÉt)_2$	$C_{12}H_{26}O_3$	65	$78/_{0,2}$	$1,427/_{20}$	0,905
$C_6H_5-COOÉt$	$C_6H_5-C(OH)(CH_2OÉt)_2$	$C_{13}H_{20}O_3$	45	$87/_{0,1}$	$1,497/_{17}$	1,041
$O=C(OÉt)_2$	$(ÉtOCH_2)_3-COH$	$C_{10}H_{22}O_4$	60	$103/_{15}$	$1,425/_{18}$	0,972
(lactone cyclique, –O–C(=O))	(cycle oxygéné)–C(OH)–$CH_2OÉt$	$C_7H_{14}O_3$	30	$97/_{0,1}$	$1,443/_{18}$	0,998

TABLEAU II. — $R-CO-CH_2OÉt$.

Réactif.	Produit obtenu.	Formule brute.	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	d_4^t.
n-$C_3H_7-CON(Ét)_2$...	n-$C_3H_7-CO-CH_2OÉt$	$C_7H_{14}O_2$	35	$84/_{50}$	$1,413/_{17}$	0,898
i-$C_4H_9-CO-N(Ét)_2$.	i-$C_4H_9-CO-CH_2OÉt$	$C_8H_{16}O_2$	30	$87/_{28}$	$1,414/_{20}$	0,883
i-$C_4H_9CON(C_6H_5)(Me)$ ...	i-$C_4H_9-C(OH)(CH_2OÉt)_2$	$C_{11}H_{24}O_3$	35	$101/_{20}$	$1,424/_{20}$	0,910
C_6H_5-CN	$C_6H_5-CO-CH_2OÉt$	$C_{10}H_{12}O_2$	65	$126/_{18}$	$1,520/_{25}$	1,057
$CH_3-C_6H_4-CN$	$CH_3-C_6H_4-CO-CH_2OÉt$	$C_{11}H_{14}O_2$	65	$80/_{0,1}$	$1,522/_{23}$	1,033

à —45° (consommation de 0,2 mole des réactifs en 4 h); elle est encore nette à —80° (réaction totale en une semaine).

— Les solutions magnésiennes ainsi obtenues donnent un test de Gilman positif, même au bout de 8 jours, à —80°. Par contre, abandonnées à la température ambiante, elles se décomposent en portant le T. H. F. à ébullition et en dégageant 75 % de la quantité théorique d'éthylène, avec formation d'alcoolate ÉtOMgCl. Leur stabilité à —25° autorise les condensations avec divers réactifs. Même après une nuit, les rendements obtenus dans ces opérations en deux temps sont comparables, sinon supérieurs à ceux fournis par la technique en un temps de Barbier-Saytzeff. Ainsi, siphonnées dans une suspension éthérée de CO_2 solide, elles ont conduit à l'acide éthoxyacétique, isolé avec un rendement de 43 %. Ces résultats démontrent l'existence réelle des magnésiens $R-O-CH_2-MgCl$.

Dans la série des éthers halogénés $R-O-(CH_2)_nX$, les composés où $n = 2$ sont les seuls représentants dont les magnésiens sont encore inconnus.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 199.

(2) H. NORMANT et C. CRISAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 459-463; H. NORMANT et M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1996; M. DE BOTTON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2180; B. F. n° 1.239.359.

(3) H. Normant et X. Marze, Résultats inédits.

(4) B. F. n° 1.303.195.

(5) M. Sommelet, *Bull. Soc. Chim.*, 4, n° 1, 1907, p. 410; *Ann. Chim.*, 3, n° 9, 1906, p. 562.

(6) F. Runge, E. Taeger, C. Fielder et E. Kohlert, *J. Prackt. Chem.*, 19, 1963, p. 37; *Chem. Abst.*, 58, 1963, p. 12587 *d*.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Analyse conformationnelle des cyclopentanes polysubstitués.* Note (*) de Mme **Catherine Ouannès**, MM. **Claude Ouannès** et **Jean Jacques**, présentée par M. Marcel Delépine.

En calculant l'énergie des conformations de cyclopentanes polysubstitués, on essaye de prévoir le signe de l'effet Cotton des cyclopentanones optiquement actives et les stabilités relatives des isomères cis-trans.

On sait que le noyau cyclopentanique peut adopter des formes non planes. Alors que la déformation du cyclopentane lui-même est animée d'un mouvement de « pseudo-rotation », l'introduction de substituants a pour effet de restreindre ce mouvement en favorisant certaines conformations [(1), (2), (3)].

Dans la présente Note, en abordant l'analyse conformationnelle de cyclopentanes et cyclopentanones polysubstitués flexibles, nous avons pour but d'essayer de répondre à deux questions :

1° Peut-on prévoir, d'une façon générale, la stabilité relative des isomères cis-trans des cyclopentanes polysubstitués (comme on peut le faire dans le cas des cyclohexanes) ?

2° Peut-on, dans le cas des cyclopentanones optiquement actives, appliquer la règle des octants (4) pour déterminer leur configuration absolue ?

En admettant un certain nombre d'hypothèses simplificatrices qui seront justifiées dans un Mémoire plus détaillé, nous avons adopté la démarche suivante :

a. Choisissant les modèles géométriques de l'enveloppe (C_s) et de la demi-chaise (C_2) proposés par Pitzer et Donath [(1), (5)] (*fig.* 1), nous calculons avec un ordinateur (I. B. M. 7094) l'énergie (6) des 20 conformations possibles qui résultent d'une pseudo-rotation discontinue des substituants. Par exemple, dans le cas de la méthyl-3 (R) cyclopentanone (I), le carbonyle et le méthyle seront placés successivement dans les modèles C_s et C_2 et dans leur image, sur les sommets 1 et 3, 2 et 4, 3 et 5, 4 et 1, etc.

Cette énergie est calculée selon [(3), (5)], en faisant la somme de trois termes (6) :

1° l'énergie de tension V_B, provenant des déformations angulaires;

2° l'énergie de torsion V_T;

3° l'énergie d'interactions non liées (ou de Van der Waals) E_{nb}.

b. A partir des données précédentes, l'examen des conformations les plus stables, écrites en diagrammes d'octants dans le cas des composés carbonylés de configuration absolue connue, devrait permettre de retrouver le signe de l'effet Cotton expérimental et, qualitativement, l'importance de son amplitude.

c. Dans le cas de deux isomères cis et trans, la comparaison des énergies les plus basses pour chaque composé, permet de prévoir lequel est le plus stable. De plus, en considérant les deux corps dans des conformations identiques, où les substituants occupent des sommets correspondants (dans l'espoir de réduire, par différence, les erreurs dues aux nombreuses approximations de ce calcul), on peut avoir une indication quantitative sur la différence d'énergie des deux isomères.

TABLEAU I

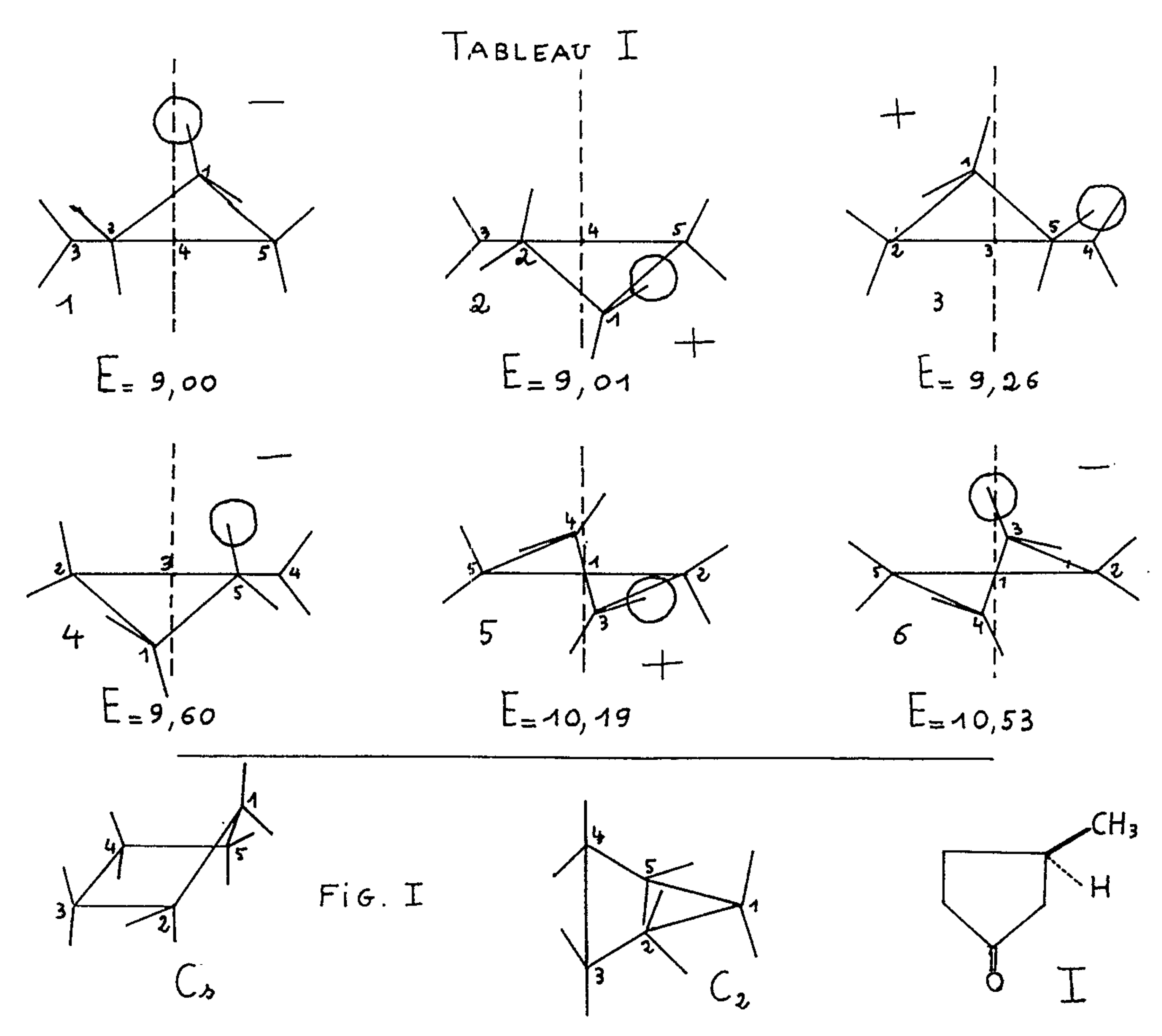


FiG. I

Les résultats de nos calculs (dont nous savons le caractère schématique et approximatif), ont été soumis au contrôle expérimental dans une dizaine de cas qui seront développés ultérieurement. Nous en citerons quelques-uns à titre d'exemple.

La (+)-méthyl-3-cyclopentanone, de configuration absolue (R), présente un effet Cotton positif [7]. D'autre part, son dichroïsme circulaire augmente nettement à basse température [8]. Or, si l'on écrit la molécule plane, le méthyle-3 se projette dans un octant négatif et fait prévoir un effet Cotton en contradiction avec le résultat expérimental.

Les résultats partiels de nos calculs sont rassemblés dans le tableau I [9], où nous n'avons retenu que les six conformations de basse énergie (les 14 autres ont des valeurs comprises entre 11,05 et 14,24). Il apparaît

que, si les deux conformations les plus favorisées 1 et 2, d'énergie égale, présentent des effets Cotton qui s'annulent, celles qui les suivent (3 et 5, plus stables que 4 et 6, respectivement) prévoient le signe de l'effet Cotton observé ([9]). On conçoit également que l'abaissement de température augmente l'abondance de 3 et 5 par rapport à 4 et 6 respectivement, d'où l'augmentation du dichroïsme observé.

Par ailleurs, dans le cas des méthyl-2 et méthyl-3 cyclopentanols-1, les expériences d'équilibration ont montré que les formes trans sont relativement peu favorisées par rapport aux formes cis [58 % ([10]) et « somewhat in favor » ([11]), respectivement] : nos données numériques ne fournissent effectivement aucune indication de stabilité préférentielle de l'une ou l'autre forme. Par contre, dans le cas des diméthyl-2.3 cyclopentanones cis et trans où nous avons trouvé un équilibre très en faveur de l'isomère trans (92 %), nos calculs recoupent qualitativement ce résultat.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

([1]) K. S. Pitzer et W. E. Donath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3213.

([2]) F. V. Brutcher, Jr., T. Roberts, S. J. Barr et N. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4915.

([3]) F. V. Brutcher, Jr. et W. Bauer, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2234.

([4]) W. Moffitt, R. B. Woodward, A. Moscowitz, W. Klyne et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4013.

([5]) J. B. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4537.

([6]) Au sens strict, il s'agit de l'énergie libre, dont le minimum définit la stabilité thermodynamique. Mais, comme nous ne connaissons pas l'entropie de chaque conformation, nous confondons en première approximation énergie libre et enthalpie. Les énergies sont exprimées en kilocalories par mole.

([7]) C. Djerassi et G. N. Krakower, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 237.

([8]) K. M. Wellman, E. Bunnenberg et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1870.

([9]) W. Klyne, *Tetrahedron*, 13, 1961, p. 29. Dans la projection des cyclopentanones en diagramme d'octants, le carbonyle est toujours projeté au centre du diagramme.

([10]) J. B. Umland et B. W. Williams, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 1302.

([11]) B. Fuchs et R. G. Haber, *Bul. Res. Counc. of Israël*, 11 A, 1962, p. 30.

(*Collège de France,*
Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Paris, 5e
et *Laboratoire Joliot Curie, Institut du Radium, Orsay.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et réactivité des bromoallènes substitués.*
Note (*) de M. **Ygor Pasternak**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les bromures α-acétyléniques vrais

$$CH_3-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv CH$$

se transposent, en présence de bromure cuivreux, en bromoallènes substitués

$$CH_3-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}=C=C\begin{matrix}\diagup Br\\ \diagdown H\end{matrix}$$

Rien ne distingue ces isomères dans leur action sur les réactifs; ainsi ils donnent avec les alcoolates alcalins le même éther oxyde uniquement acétylénique. Ils réagissent de la même façon sur le magnésium dans l'éther et dans les deux cas, les organomagnésiens obtenus ont la même structure uniquement allénique.

L'existence des haloallènes substitués comportant l'enchaînement

$$\begin{matrix}\diagdown\\ \diagup\end{matrix}C=C=C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown X\end{matrix}$$

est connue depuis longtemps [(1), (2)].

En principe on peut les obtenir, soit par un réarrangement dit de Meyer-Schuster (3) des halogénures α-acétyléniques vrais

$$R^1-\underset{\displaystyle R^2}{\overset{\displaystyle X}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv CH$$

en présence de sels cuivreux (4), soit directement par action des halogénures d'acides, le chlorure de sulfuryle par exemple, sur les alcools α-acétyléniques vrais (5).

Si cette dernière opération est effectuée en présence de sels cuivreux (4), les rendements en haloallène sont sensiblement augmentés.

Néanmoins quelques chlorures seulement ont été isolés (6).

Un seul bromure, le bromoallène (7) est connu. Il est obtenu par chauffage du bromure de propargyle en présence de BrCu.

Cependant cet unique exemple a donné lieu à de nombreux travaux, notamment ceux de Gaudemar (8), de Maitte (9), de Mme Miginiac-Groizeleau (10), et d'autres, de Prévost et coll. [(11), (12)], qui ont étudié et comparé la réactivité de ces deux isomères.

Pour obtenir les homologues supérieurs du bromoallène nous avons envisagé les deux voies classiques.

A partir des alcools α-acétyléniques vrais

$$CH_3-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv CH$$

(R méthyle ou éthyle), la bromuration sans catalyseur [13] fournit directement des bromoallènes substitués mélangés à d'autres bromures; si, dans les mêmes conditions opératoires, on ajoute 2 % de CuBr, les 3/4 de l'alcool sont transformés en bromoallène correspondant. Cependant la présence de bromodiènes isomères dans le mélange amène sa transformation totale au cours des distillations, en bromodiènes isomères et son isolement est impossible, quelles que soient les précautions prises.

A partir des bromures α-acétyléniques vrais

$$CH_3-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv CH,$$

par contre, la transposition n'a lieu qu'en présence de sels cuivreux, la difficulté étant de ne pas dépasser le stade bromoallène; c'est ce que nous avons pu obtenir en choisissant un milieu et un mode opératoire convenables.

Une fois isolés, une étude comparative de la réactivité nous a montré qu'il n'y a aucune différence de comportement entre les isomères

$$CH_3-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv CH \quad \text{et} \quad CH_3-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}=C=C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown Br\end{matrix}$$

Selon la nature du réactif antagoniste, quel que soit le bromure de départ, ces bromures réagissent uniquement sous l'une ou l'autre forme, exemple de synionie parfaite [11].

Ainsi l'attaque par les composés nucléophiles amène par l'intermédiaire du carbénium mésomère, suivant un processus SN_1 et E_1 vraisemblablement, à des composés uniquement acétyléniques; par exemple, le phtalimide potassé en milieu formamide fournit uniquement des alcénynes et l'action des alcoolates alcalins donne un mélange

$$CH_3-\underset{\displaystyle OR}{\overset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv CH$$

et de carbures.

Par contre, les composés organomagnésiens dans l'éther obtenus suivant une technique identique ([14]) ont la même structure allénique et leurs spectres infrarouges ([14]) sont superposables.

Étude expérimentale. — Pour obtenir les bromoallènes substitués à partir de leurs isomères les bromures α-acétyléniques on opère comme suit :

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et muni d'un agitateur on verse le mélange de 200 ml d'éther sec, 100 ml de tétrahydrofurane et 150 ml de bromure. On y ajoute 4 à 5 g de CuBr finement pulvérisé et l'on porte l'ébullition à reflux, pendant 1 h pour le bromo-3 méthyl-3 pentyne-1 et pendant 2 h pour le bromo-3 méthyl-3 butyne-1. On sépare ensuite par décantation la liqueur restée claire du solide. On lave abondamment, on sèche, on distille. On sépare aisément des autres produits, la bromoallène, qui passe en queue.

On isole ainsi :

le bromo-1 méthyl-3 butadiène-1.2 (C_5H_7Br); $É_{19}$ 32°C; n_D^{19} 1,5195; d_4^{19} 1,319; R. M., calculé 32,19; trouvé 33,80;

le bromo-1 méthyl-3 pentadiène-1.2 (C_6H_9Br); $É_3$ 19°C; n_D^{19} 1,5115; d_4^{19} 1,259; R. M., calculé 36,83; trouvé 38,40.

Cette Note était déjà rédigée quand j'ai eu connaissance du Mémoire de MM. Jacobs et Petty ([15]) dans lequel est décrit l'isolement d'un des deux bromoallènes décrits ci-dessus.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) FAVORSKY et T. A. FAVORSKAYA, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 839.
(2) T. A. FAVORSKAYA, *J. Gén. Chim. U. R. S. S.*, 9, 1939, p. 386.
(3) MEYER et SCHUSTER, *Ber.*, 55 B, 1922, p. 819.
(4) G. F. HENNION, J. J. SHEEHAN et D. E. MALONEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3542.
(5) TH. L. JACOBS, W. L. PRETTY et E. G. TEACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4094.
(6) TH. L. JACOBS, E. G. TEACH et D. WEISS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6254.
(7) TH. L. JACOBS et W. F. BRILL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1314.
(8) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 974 et 1963, p. 1475.
(9) G. FONTAINE, C. ANDRÉ, JOLIVET et MAITTE, *Bull. Soc. Chim.*, p. 1444.
(10) L. MIGINIAC-GROIZELEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1449.
(11) CH. PRÉVOST, M. GAUDEMAR, L. MIGINIAC, BARDONE GAUDEMAR et M. ANDRAC, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 679.
(12) M. ANDRAC, F. GAUDEMAR, M. GAUDEMAR, GROSS, L. MIGINIAC, P. MIGINIAC et C. PRÉVOST, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1385.
(13) Y. PASTERNAK, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 1719.
(14) Y. PASTERNAK, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1750.
(15) TH. L. JACOBS et W. L. PETTY, *J. Organic Chemistry*, 1963, p. 1360.

(*École de Chimie, Faculté des Sciences, Marseille.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les propriétés physicochimiques de quelques esters et acides α-éthyléniques.* Note (*) de Mme **Paulette Rivet-Le Guellec**, MM. **Daniel Vandeven** et **Robert Carrié**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les constantes d'ionisation de quelques acides nitriles α-éthyléniques ont été déterminées par potentiométrie. L'absorption infrarouge de ces acides et des esters correspondants a été étudiée entre 5,6 et 6,6 μ. Les résultats sont discutés en fonction de la structure.

Un certain nombre d'acides et d'esters nitriles α-éthyléniques de formules (I) et (II) :

$$\underset{(I)}{(R)(R')C{=}C(CN)CO_2H} \qquad \underset{(II)}{(R)(R')C{=}C(CN)CO_2C_2H_5}$$

où R et R' désignent des radicaux aliphatiques ou aromatiques ont été préparés au laboratoire. Afin de compléter les recherches physicochimiques relatives à ces composés [(1), (2), (3)] nous avons étudié l'ionisation des acides (III) et l'absorption infrarouge des composés (III) et (IV) dans la région des bandes du carbonyle et de la liaison éthylénique :

$$\underset{(III)}{(XC_6H_4)(R)C{=}C(CN)CO_2H} \qquad \underset{(IV)}{(XC_6H_4)(R)C{=}C(CN)CO_2C_2H_5}$$

X désigne un substituant en position para sur le noyau benzénique.

1° Les constantes d'ionisation des acides (III), dans le mélange eau-éthanol (20 % d'éthanol en volume) ont été déterminées à 20°, en utilisant la méthode potentiométrique (électrode de mesure en verre, électrode de référence au calomel). Les pK obtenus figurent au tableau A.

Tableau A.

X.....	NO_2.	Cl.	H.	CH_3O.
R = H...............	2,44	2,75	2,83	2,98
R = CH_3.............	2,67	2,92	2,96	3,02
R = C_6H_4............	1,87	2,54	2,55	2,81
R = p-XC_6H_4.........	1,84	2,29	2,55	2,90

Les acides pour lesquels X = H et R = CH_3 ont été étudiés précédemment (3).

La dispersion expérimentale des mesures, de 0,04 à 0,06 unité pK pour les valeurs des pK supérieurs à 2,50, devient de plus en plus importante lorsque l'acidité croît (de l'ordre de 0,2 unité pK lorsque le pK est voisin de 2).

2° D'une manière générale, les spectres infrarouges ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin-Elmer double faisceau 21 C équipé d'un prisme de CaF_2.

a. Région 5,6-6 μ (*vibration de valence du carbonyle*). — Les échantillons ont été examinés en solution dans CCl_4 (concentration : environ 250 mg/l; épaisseur des cellules : 2 cm) et en suspension dans le Nujol.

Les fréquences relatives au maximum d'absorption sont données dans le tableau B (*a*, CCl_4; *b*, Nujol). Elles sont exprimées en cm^{-1}.

TABLEAU B.

	X. ...	NO_2.	Cl.	H.	CH_3.	OCH_3.	OH.
R = H	*a*	1 736	1 734	1 733	–	1 729	1 731
	b	1 721	1 722	1 736	–	1 715	1 715
R = CH_3	a_1	1 735	1 732	1 729	1 729	1 728	1 728
	a_2	1 741	1 740	1 742	1 741	1 737	–
	b_1	1 728	1 732	1 729	1 728	1 727	1 720
	b_2	1 735	1 732	1 728	1 731	1 731	–
R = C_6H_5	a_1	1 740	1 738	1 736	–	1 736	–
	a_2	1 736	1 736	–	–	1 735	–
	b_1	1 725	1 712	1 711	–	1 721	–
	b_2	1 728	1 713	–	–	1 704	–
R = XC_6H_4	*a*	1 742	1 736	1 736	–	1 731	–
	b	1 719	1 722	1 711	–	1 698	–

Les composés pour lesquels R = CH_3 ont été étudiés précédemment en solution dans CCl_4 par l'un de nous ([3]). Les fréquences a_1 et b_1 pour R = CH_3 concernent les isomères trans (groupements ester et phényle en position trans). Pour R = C_6H_5, a_1 et b_1 se rapportent à l'isomère présentant le point de fusion le plus élevé ([4]). Les esters étudiés avec R = H sont des composés de structure trans ([1]). Les acides (III), isolés sous une seule forme [([3]), ([4])], ont été examinés en suspension dans le Nujol. Les résultats figurent au tableau C.

TABLEAU C.

X.....	NO_2.	Cl.	H.	CH_3.	OCH_3.
R = H	1 711	1 706	1 696	–	1 693
R = CH_3	1 710	1 702	1 697	1 692	1 693
R = C_6H_5	1 714	1 691	1 688	–	1 690
R = *p*-XC_6H_4	1 702 1 685	1 713	1 688	–	1 682 1 667

Les acides pour lesquels R = R′ = $NO_2C_6H_4$ ou $CH_3OC_6H_4$ présentent deux bandes.

b. Région 6-6,6 μ. — Les spectres des acides (III) ont été enregistrés dans le but d'identifier la bande de vibration de la liaison C=C. Le noyau benzénique présentant une absorption dans cette région, nous avons étudié les acides saturés de formule (V) préparés suivant la méthode décrite par M. Bargain ([2]) :

$$(XC_6H_4)(R)CH.CH(CN)CO_2H. \quad (V)$$

Les échantillons ont été examinés en suspension dans le Nujol. Les fréquences des différentes bandes observées pour quelques composés (III) et (V) figurent aux tableaux D et E.

TABLEAU D. — $R = CH_3$.

X.					X.				
NO_2	(III).....	1 560	1 569	1 603	CH_3	(III).....	1 556	1 574	1 608
	(V)......	-	1 598	1 606		(V)......	-	1 581	1 612
Cl	(III).....	1 556	1 575	1 588	CH_3O	(III).....	1 547	1 575	1 604
	(V)......	-	-	1 612		(V)......	-	1 585	1 612

TABLEAU E. — $X = H$.

R.					R.				
H	(III).....	1 571	1 589	1 603	C_6H_5	(III).....	1 547	1 573	1 593
	(V)......	-	1 584	1 604		(V)......	-	1 592	1 605
CH_3	(III).....	1 562	1 580	1 607	$C_6H_5CH_2$	(III).....	1 555	1 580	1 602
	(V)......	-	1 582	1 605		(V)......	-	1 586	1 605

Les esters éthyléniques (IV) présentent également trois bandes dans cette région. La position de la bande de plus basse fréquence varie dans d'assez larges limites. Pour les composés où $R = CH_3$ par exemple, on trouve 1536 et 1591 cm^{-1} lorsque $X = NH_2$ et NO_2 (esters trans). Dans tous les cas la fréquence de cette bande reste inférieure à 1600 cm^{-1}.

L'étude précédente met en évidence les faits suivants :

1° Dans une série donnée (R invariant) l'effet des substituants sur l'ionisation des acides (III) est sensible malgré l'imprécision des mesures. L'acidité se trouve renforcée dans l'ordre attendu :

$$X = CH_3O < H < Cl < NO_2.$$

L'étude spectroscopique des esters (IV) dans la région de la bande carbonyle recoupe les résultats précédents. La fréquence $\nu_{C=O}$ des esters trans en solution dans CCl_4 augmente dans le même ordre.

Pour une série donnée $\nu_{C=O}$ vérifie l'équation de Hammet et est lié linéairement au potentiel de demi-vague du même composé déterminé précédemment ([2]). D'une manière générale $\nu_{C=O}$ des esters de structure trans en solution dans CCl_4 est une fonction linéaire du pK de l'acide correspondant.

Les valeurs observées pour ces fréquences peuvent s'expliquer par la double influence de la conjugaison et du groupement nitrile électronégatif.

Les bandes dues aux carbonyles sont plus larges et sont pointées d'une manière moins précise lorsque les composés sont examinés en suspension dans le Nujol. Cette remarque est surtout valable pour les acides (III).

2° L'examen des spectres des composés (III) et (V) dans la région 6 à 6,6 μ conduit à attribuer la bande de plus basse fréquence à la vibration de valence C=C, cette bande disparaissant systématiquement par réduction.

La polarisation marquée de la double liaison conjuguée avec les groupements phényle, nitrile et ester semble responsable de la faible fréquence observée pour cette bande. Les deux autres absorptions rencontrées sont attribuables aux noyaux benzéniques (5).

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) J. ZABICKY, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 683.
(2) M. BARGAIN, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Rennes, 1962.
(3) R. CARRIE, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1962; *Bull. Soc. Sc. de Bretagne*, t. 37, 1962.
(4) R. CARRIE et M. BARGAIN, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1962.
(5) M. L. JOSIEN et J. M. LEBAS, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, p. 57.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences de Rennes.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxydation électrochimique en milieu non aqueux et complexes par transfert de charge des arylamino-9 anthracènes.* Note (*) de MM. **Georges Cauquis, Jean-Pierre Billon, Jacques Raison** et **Yves Thibaud**, transmise par M. Louis Néel.

Les arylamino-9 anthracènes (I) s'oxydent à l'anode de platine dans l'acétonitrile en donnant naissance, dans une première étape, aux radicaux libres (II). Lorsque R = C_6H_5, une seconde étape d'oxydation conduit aux cations divalents (III). Le spectre de résonance paramagnétique électronique des radicaux (II) et quelques propriétés des espèces (II) et (III) ont été étudiées. Une corrélation a été établie entre les potentiels d'oxydation et les caractéristiques des complexes par transfert de charge des amines (I) avec le tétracyanoéthylène.

Les arylamino-9 anthracènes (I) (R = H ou C_6H_5) dont l'oxydation chimique a été étudiée antérieurement ([1]) sont également oxydables par voie électrochimique, à l'aide d'une anode de platine, au sein de l'acétonitrile. Cette oxydation se traduit par l'existence d'une courbe intensité-potentiel ([2]) qui présente une ou deux vagues (*voir* tableau I) selon que R = H ou C_6H_5. Chacune de ces vagues correspond au départ d'un électron (coulombmétrie).

On peut donc conclure que cette oxydation donne naissance dans une première étape aux cations radicaux (II) qui sont susceptibles de perdre un second électron pour conduire aux cations divalents (III) lorsque R=C_6H_5. L'absence de cette seconde étape d'oxydation lorsque R = H est vraisemblablement la conséquence d'un phénomène d'électrode dont la nature reste inexpliquée mais qui est certainement liée à la dimérisation spontanée des radicaux (II) (R = H) en les composés (IV) qui ont d'ailleurs été isolés.

TABLEAU I.

Potentiels de demi-vague (*) et caractéristiques des complexes par transfert de charge des arylamino-9 anthracènes.

				Complexes.		
R.	R'.	E_1 (*).	E_2 (*).	Formule.	F (°C).	ΔE (eV).
H.	H	0,420	–	$C_{26}H_{15}N_5$	204-205	1,53
	CH_3	0,390	–	$C_{27}H_{17}N_5$	182-187	1,49
	OCH_3	0,330	–	$C_{27}H_{17}N_5O$	188-192	1,47
	$N(CH_3)_2$	−0,074	–	$C_{27}H_{20}N_6$	182-185	1,38
	CO_2CH_3	0,510	–	–	–	1,59
	NO_2	0,615	–	$C_{26}H_{14}N_6O_2$	178-180	1,64
C_6H_5.	H	0,460	0,780	–	–	1,58
	CH_3	0,420	0,760			1,47
	OCH_3	0,370	0,745			1,39
	OCH_3 (**)	0,465	0,755			1,60
	$N(CH_3)_2$	−0,075	0,600			1,38

(*) En volts par rapport à l'électrode de référence Ag/Ag^+ (10^{-2} M).
(**) En position *méta* par rapport au groupe —NH—.

Les intermédiaires phénylés (II) ($R = C_6H_5$) sont suffisamment stables pour que leur nature radicalaire soit mise en évidence par résonance paramagnétique électronique à l'aide d'une cellule d'électrolyse ([3]) placée dans la cavité résonnante d'un spectromètre et convenablement protégée par un courant d'azote. La structure fine du spectre ainsi obtenu permet de conclure que le départ de l'électron ne s'accompagne pas de celui du proton du groupe —NH—.

Les mêmes radicaux (II) ($R = C_6H_5$) possèdent le caractère de triphénylméthyles du fait de leur formule limite *b*. Ils réagissent d'ailleurs comme tels avec l'oxygène : une oxydation électrochimique des amines (I) ($R = C_6H_5$) menée sous barbotage d'air conduit avec un bon rendement aux peroxydes (V) qui sont également obtenus par oxydation permanganique de ces amines ([1]).

Toujours dans la série des amines phénylées ($R = C_6H_5$), du fait de leurs propriétés électrophiles, les cations divalents (III) résultant de la seconde étape d'oxydation réagissent rapidement sur les traces d'eau inévitablement présentes dans le milieu. C'est ainsi qu'en opérant aux faibles concentrations d'amine (2.10^{-3} M) généralement utilisées pour tracer commodément les courbes intensité-potentiel, on isole après une oxydation prolongée sur la seconde vague, les alcools iminés (VI) à condition, toutefois, d'effectuer l'oxydation en présence d'une base qui évite l'hydrolyse de la fonction imine salifiée en captant les protons libérés lors de la fixation de l'ion oxhydryle sur les cations (III).

Par contre, lorsque la concentration en amine est largement supérieure à celle de l'eau, l'existence temporaire des cations (III) peut être mise en évidence indirectement : bien que l'oxydation soit effectuée sur la seconde vague, on observe en effet transitoirement la coloration caractéristique des radicaux (II) ($R = C_6H_5$) dont la formation ne peut s'expliquer que par la réduction des cations (III) par l'excès d'amine.

La réaction inverse, à savoir la dismutation des radicaux (II) ($R = C_6H_5$), peut être réalisée en opérant en présence d'une base peu soluble telle que la magnésie et d'une faible concentration d'eau. Ces radicaux qui, dans ces conditions, sont encore formés à la surface de l'anode ainsi que le montre le tracé de la courbe intensité-potentiel, se dismutent au sein de la solution du fait d'un déplacement de l'équilibre

$$2\,(\mathrm{II}) \rightleftarrows (\mathrm{I}) + (\mathrm{III})$$

résultant de la réaction des cations (III) avec l'eau. On isole ainsi de nouveau les alcools iminés (VI) bien que, cette fois-ci, l'oxydation soit effectuée sur la première vague.

L'oxydation électrochimique des amines (I) met en évidence leur capacité de « donneurs d'électrons ». Cette propriété se traduit également par la formation de complexes par transfert de charge ([4]) avec le tétracyanoéthylène $(CN)_2\,C = C\,(CN)_2$. La formation de ces complexes entraîne l'apparition, à l'état dissous, d'une bande d'absorption caractéristique dans le visible. Dans la série non phénylée ($R = H$), ces complexes ont pu être isolés à l'état cristallin; en outre, la transition énergétique ΔE correspondant à leur bande d'absorption (tableau I) est une fonction linéaire du potentiel d'oxydation à l'anode de platine [sauf, toutefois, lorsque $R' = N\,(CH_3)_2$].

Cette corrélation résulte vraisemblablement du fait que ce *potentiel de demi-vague* est lui-même une fonction linéaire du *potentiel d'ionisation* de chacune des amines (I). Il en est ainsi, d'une part, parce que la première étape d'oxydation ne met en jeu que le seul départ d'un électron et, d'autre part, parce que la différence des énergies de solvatation des amines (I) et des cations (II) correspondants varie peu lorsque le substituant R' change de nature.

(*) Séance du 16 septembre 1963.

([1]) J. Rigaudy et G. Cauquis, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2318; G. Cauquis, *Ibid.*, 247, 1958, p. 1208 et G. Cauquis, *Thèse* (*Ann. Chim.*, [13], 6, 1961, p. 1161).

([2]) G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Trémillon, *Les réactions électrochimiques*, Masson et C[ie], Paris, 1959.

([3]) *Voir* une description de l'appareillage dans J.-P. Billon, G. Cauquis et J. Combrisson, *J. Chim. phys.*, 1963 (sous presse).

([4]) Pour une récente mise au point, *voir* G. Cauquis et J.-J. Basselier, *Ann. Chim.*, [13], 7, 1962, p. 745.

(*Laboratoire de Chimie organique physique II*
du Centre d'Études nucléaires de Grenoble
et *Laboratoire de Chimie analytique de l'École Supérieure de Physique*
et de Chimie Industrielles de Paris.)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Observations et réflexions sur les minerais de fer ordoviciens de basse Normandie.* Note (*) de MM. **Louis Dangeard**, **Michel Rioult** et **Francis Doré**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Des recherches poursuivies depuis plus de cinq ans nous ont amenés à étudier les conditions de sédimentation des minerais normands et à les considérer dans le cadre des grandes hypothèses émises depuis un demi-siècle sur l'origine des minerais de fer oolithiques.

Les diverses modalités du contact des couches minéralisées avec les roches encaissantes, l'allure rythmique de la sédimentation et la position de l'épisode minéralisé dans l'histoire de l'Ordovicien nous ont fourni des arguments pour cette discussion.

Synclinal de Mortain. — Le Grès armoricain est transgressif sur le Briovérien. Cinq couches minéralisées s'échelonnent dans les Schistes à Calymènes, séparées par des assises stériles, schisteuses ou gréseuses. 65 m de schistes et grès isolent le Grès armoricain de la première couche de minerai (1).

Digitation de la Ferrière-aux-Étangs. — 35 m de schistes et grès forment transition entre le Grès armoricain et le minerai constitué de cinq à sept bancs alternativement rouges et noirs, c'est-à-dire riches en hématite ou en chlorite. Dans les *mines d'Halouze*, le minerai présente localement un mince niveau de poudingue à galets quartzeux, dolomitiques ou phosphatés (2).

Synclinal de Saint-Rémy. — Le minerai hématite repose sur un quartzite séparé des Schistes rouges de Saint-Rémy par des schistes noirs avec galets de boue. La partie inférieure de ce minerai est plus oxydée que le chlorito-carbonaté, bioturbé, et le grès chloriteux du toit. Il en est de même dans le *Synclinal de Jurques-Montpinçon* (3) où manque le Grès armoricain.

Synclinal d'Urville. — 40 m de Schistes à Calymènes, au maximum, séparent le Grès armoricain de la base du minerai. Ce dernier est divisé en cinq à sept bancs par les mineurs. Le mur est constitué de grès phylliteux. Au-dessus, les oolithes chloriteuses, dominantes à la base, font progressivement place aux oolithes carbonatées. Le quartz, abondant au mur, disparaît au toit (4).

Synclinal de May-sur-Orne. — Le minerai repose sur la surface érodée des Grès feldspathiques cambriens et quelques mètres de schistes à fentes de retrait (5). L'hématite forme des accidents isolés et le « taché », chlorito-carbonaté, bioturbé, forme la masse des couches exploitées.

Synclinal de Ranville (6). — Les nombreux forages ont permis d'étudier plusieurs types de contact du minerai avec son mur. Le minerai peut reposer directement sur les Grès feldspathiques terminés par une surface ondulée ou fendillée; ou bien sur un conglomérat à galets feldspathiques et concrétions de nature stromatolithique; ou bien encore, sur des grès bioturbés plus ou moins épais. Dans l'espace et le temps, ces différents types de contact correspondent à des stades successifs de la sédimentation, sur un fond à topographie irrégulière. Le minerai présente d'ailleurs des passées alternativement plus réduites et plus oxydées. Les organismes fouisseurs sont présents partout (7). Au-dessus de la couche principale, il existe un petit niveau minéralisé secondaire dans les Schistes à Calymènes, comme dans le Synclinal de May. De même, des oolithes de chlorite, associées à des galets de schistes, de grès plus ou moins phosphatés, forment un petit niveau minéralisé dans le Grès ferrugineux, au-dessus des Schistes à Calymènes.

Enfin, dans la plupart des synclinaux, les couches du toit sont ordinairement formées de grès et de schistes bioturbés.

Le mur du minerai n'est donc pas uniforme et la lacune du Grès armoricain se rencontre à plusieurs reprises; les minerais oolithiques du Llanvirn reposent alors sur les Grès feldspathiques ou les schistes rouges cambriens. Une émersion s'est produite et le retour transgressif de la mer à l'Ordovicien moyen s'est effectué sur une plate-forme à topographie inégale comportant des cuvettes séparées par des aires plus élevées, donnant des îles et par la suite des hauts-fonds. Il y a eu recouvrement progressif de ces reliefs par les eaux marines, peu profondes.

La nature des minerais n'est pas homogène : les textures, les états chimiques et physiques des constituants ferrugineux varient d'un banc à un autre. A des intervalles irréguliers, les conditions favorables à la formation des oolithes ferrugineuses se sont répétées pendant l'Ordovicien, soit au cours de phases transgressives, soit au cours de phases régressives. L'allure rythmique de cette sédimentation et les récurrences successives des conditions de milieu étaient contrôlées par les mouvements épirogéniques modifiant constamment la ligne de rivage ainsi que l'aspect des îles et des hauts-fonds.

Ni la grande transgression cambrienne, ni celle de l'Arenig ne sont accompagnées de minéralisation; seules l'ont été certaines pulsations mineures de l'Ordovicien moyen. Localement, et ce cas est riche de signification, le minerai peut être le premier terme de la sédimentation ordovicienne. Toutefois, il est généralement précédé par des dépôts schisto-gréseux intensément bioturbés.

Ces données permettent de discuter l'origine des minerais de fer oolithiques de l'Ordovicien normand en fonction des trois grandes hypothèses proposées par L. Cayeux (1908, 1913), L. V. Poustovalov (1940) et, plus récemment, par N. Strakhov (1947) ([8]).

Pour L. Cayeux, qui a le premier analysé la sédimentation des minerais primaires de Normandie, chaque chaîne de montagnes a ses minerais de fer sédimentaires, c'est-à-dire que chaque crise orogénique donne lieu à la formation d'oolithes ferrugineuses dans les bassins de sédimentation environnants. Le minerai de fer ordovicien du Nord-Ouest de la France, n'apparaît cependant qu'après une longue période de sédimentation post-cadomienne, après le Cambrien et l'Ordovicien inférieur et même les couches minéralisées se déposent tardivement, au cours d'oscillations mineures de la grande transgression ordovicienne sur le continent armoricain.

Poustovalov a précisé les raisons de ce décalage chronologique entre les grands plissements de l'écorce terrestre et la formation des minerais de fer; pour lui, deux phases précèdent le dépôt des minerais : une période de sédimentation détritique pendant laquelle les produits d'érosion bordent la chaîne d'une nappe plus ou moins large, et une période d'altération chimique des matériaux à l'affleurement. Cette préparation pédologique est importante à considérer : on remarque que l'émersion du Cambrien normand

(grès feldspathiques et schistes rouges) précède, presque partout, la formation des minerais de fer ordoviciens en basse Normandie.

Mais les travaux de Strakhov, en éliminant de nombreux faits secondaires, ont encore mieux défini les conditions sédimentologiques nécessaires à la formation des minerais de fer oolithiques. Ces minerais se formeraient essentiellement, après une longue période de pénéplanation, dans une mer peu profonde, baignant des îles et des hauts-fonds, au cours de phases transgressives ou régressives. Ces conditions sont parfaitement illustrées en Normandie. Les caractères paléogéographiques du continent armoricain au cours des temps primaires ont fait l'objet de synthèses récentes. La transgression ordovicienne (9) n'a submergé que progressivement les terres émergées à la fin du Cambrien. Une période d'érosion mécanique et d'altération chimique a précédé le retour des eaux marines ordoviciennes. La sédimentation oolithique du fer a évolué en fonction des déplacements de la ligne de rivage, provoqués par des mouvements épirogéniques (ruptures d'équilibre de L. Cayeux). Les conditions favorables à la précipitation du fer se sont renouvelées à plusieurs reprises pendant le dépôt des Schistes à Calymènes, dans une mer dont les hauts-fonds étaient peu à peu submergés. Au cours de la transgression ordovicienne, c'est uniquement à l'Ordovicien moyen que se sont formées les oolithes ferrugineuses, notamment à la base des Schistes à Calymènes, et plus tard, lors d'une phase régressive, dans les Grès ferrugineux, avant le dépôt des Grès de May. Ainsi, la formation des oolithes ferrugineuses est liée beaucoup plus aux phénomènes épirogéniques qu'aux paroxysmes orogéniques et leur milieu de prédilection est bien, en ce qui concerne les minerais normands, une mer peu profonde, semée d'îles, et à ligne de rivage extrêmement fluctuante.

(*) Séance du 16 septembre 1963.

(1) M. Oehlert, *Comptes rendus*, 146, 1908, p. 515.

(2) G. Courty, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 6e série, 6, 1956, p. 969.

(3) L. Dangeard et J. Poncet, *Bull. Soc. Linn. Norm.*, 1963 (sous presse).

(4) S. Caillère et F. Kraut, *Congr. géol. intern.*, 21e série, 1960, part. XIII, Sect. 16, p. 171.

(5) F. Doré, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 325.

(6) L. Dangeard, F. Doré et M. Rioult, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3225; L. Dangeard, F. Doré et P. Juignet, *Ibid.*, 255, 1962, p. 737.

(7) L. Dangeard et M. Rioult, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 2271; M. Rioult et Riby, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1963 (sous presse).

(8) L. Cayeux, *Les minerais de fer oolithiques de France*, Paris, 1909; *Comptes rendus*, 256, 1913, p. 1185; L. Poustovalov, *Pétrographie des roches sédimentaires*, I, 1940; N. Strakhov, *Trudy Inst. geol. Nauk.*, sér. géol., U. R. S. S., no 22, 1947, 265 pages, 162 figures, 27 tableaux.

(9) Cl. Klein, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7e série, 2, 1960, p. 768.

(*Laboratoire de Géologie, Faculté des Sciences de Caen.*)

GÉODYNAMIQUE. — *Le séisme de Skopje (Macédoine, Yougoslavie) et ses relations avec la tectonique.* Note (*) de MM. **Jacques Mercier** et **Michel Rollet**, présentée par M. Camille Arambourg.

Les isoséistes de l'épicentre sismique de Skopje encadrent un accident tectonique de la zone du Vardar. Les fissures et cisaillements provoqués par le séisme du 26 juillet 1963 mettent en évidence un déplacement longitudinal du bloc limitant à l'Ouest la zone du Lépénac, par rapport au bloc qui la limite à l'Est.

Le 26 juillet 1963, à 5 h 17 m, une importante secousse séismique, suivie moins de 1 mn plus tard, par une autre aussi violente, ébranlait Skopje. Ces deux premières secousses (intensité 8 à 9 de l'échelle de Mercalli) détruisirent la majeure partie de la ville. Elles furent suivies, entre 5 h 19 m et 5 h 45 m, de quatre autres fortement ressenties. Aucune secousse prémonitoire n'avait été préalablement perçue. A la date du 9 août, plus de 260 secousses, dont certaines d'intensité 5 à 6, ont été dénombrées. Les observations sur les différents types de destruction et la découverte des zones de failles sont dues à M. Rollet, présent à Skopje pendant le tremblement de terre. Une étude détaillée (lever de la carte des isoséistes, étude des fissures apparues lors du séisme) a été faite par les auteurs de la présente Note du 20 au 25 août 1963.

L'épicentre du séisme, localisé par notre carte des isoséistes, se trouve au centre de la ville moderne. L'hypocentre, déterminé par les stations séismiques, serait situé à 7 km au Nord de Skopje, sur la bordure de la Skopska Crna Gora (montagne).

1. Les isoséistes. — Suivant l'importance des destructions, et en tenant compte de la qualité et de l'âge des bâtiments, trois zones apparaissent nettement :

A. *La zone de destruction maximale* (intensité 8 à 9 de l'échelle de Mercalli) est limitée au Nord-Est par le Vardar, à l'Est par une ligne joignant le Rectorat à la gare, au Sud par une autre ligne allant de la gare à la rue Vodnianska; cette zone se poursuit en s'amincissant jusqu'à la cité de Karpos, vers le Nord-Ouest. Large de 1 km, longue de 2 km environ, cette zone couvre le centre de la ville moderne. Dans cette zone, les immeubles de plus de trois étages postérieurs à 1945 (Jugobanka, immeubles de la rue Ivor Lola Ribar, Karpos) et les immeubles plus anciens, construits en briques et ciment armé ou en pierre de taille (Cercle des officiers, hôtel Makédonia, gare) y sont totalement ou partiellement écroulés. Les maisons particulières récentes d'un ou deux étages sont effondrées ou très endommagées; les constructions de type local (cadre de bois, remplissage de briques ou de torchis) sont totalement détruites.

B. *La seconde zone* ceinture la première. Elle s'étend, au Nord, sur 3 km de large, couvre la vieille ville turque et suit le Vardar vers l'Est, jusqu'à Studenski dom. Au Sud, sa largeur se réduit à 500 m, à l'Ouest, elle n'a pu être précisée faute de constructions. Dans cette zone les immeubles modernes montrent des fissures très importantes et l'écroulement très fréquent des cheminées; les maisons de type local sont généralement effondrées (quartier turc).

C. *La troisième zone*, située à la périphérie de la seconde, forme grossièrement une ellipse allongée. Sa largeur n'excède pas 1 km au Nord et au Sud; elle s'étend au Sud-Est jusqu'au village de Madjari à 7 km de Skopje et au Nord-Ouest jusqu'au village de Djorce Petrov à 6 km de Skopje. Les immeubles y présentent des fissures superficielles, des vitres partiellement brisées, des cheminées sont systématiquement détruites.

Cette étude des zones de destructions a montré que la résistance des immeubles dépend essentiellement, en dehors de la qualité des matériaux, de l'*orientation des bâtiments*. En effet, les immeubles orientés approximativement Sud-Est - Nord-Ouest montrent des cisaillements importants des façades au niveau des rez-de-chaussée. Par contre, les constructions orientées approximativement Nord-Est - Sud-Ouest, soit à 90° de la direction précédente, bien que présentant des cisaillements marqués au niveau du rez-de-chaussée, ne se sont jamais effondrées. La résistance à l'effondrement des bâtiments construits sur piliers en ciment armé (Rabotnicki, hôtel Métropole, quartier Kulé) a été très supérieure à celle des autres constructions.

2. ÉTUDE DES FISSURES. — Les fissures résultant du séisme sont très rares. Seuls deux endroits en présentent : la briqueterie située au Nord de Skopje sur la route de Kacanik, et l'ancienne forteresse, Kalé, dans le quartier turc. Ces fissures peuvent se suivre sur une dizaine de mètres; leur largeur n'excède pas 0,5 cm, sauf à Kalé. Elles forment un double réseau, l'un de direction N-NNW - S-SSE, l'autre de direction E-ENE - W-WSW. Les fissures, de direction 346-166°, montrent un mouvement relatif de 3 à 4 mm d'amplitude, vers le N-NNW, de la bordure occidentale par rapport à la bordure orientale. Les fissures, de direction 80-240°, montrent aussi des déplacements des lèvres. Ces fissures, en outre, *n'offrent pas de rejeu vertical* sauf à Kalé où se sont produits des effondrements locaux du bord de la falaise érodée par le Vardar.

L'épaisseur des sédiments meubles qui remplissent le bassin de Skopje a amorti les effets de cisaillement, néanmoins les fissures apparues lors du séisme témoignent de l'existence de décrochements longitudinaux plus importants en profondeur.

Les déplacements les plus constants suivent une direction N-NNE - S-SSW; ils traduisent un mouvement relatif vers le N-NNE de la région située à l'Ouest de Skopje par rapport au massif situé à l'Est de cette ville.

3. La structure géologique de la zone du Vardar explique les faits observés. A Nord, le bassin néogène de Skopje est sur le prolongement de l'étroite *zone du Lépénac*, étudiée par Michel Rollet. Cette structure sépare les massifs cristallophylliens de la Skopska Crna Gora (*s. st*) à l'Est, de la Sar Planina à l'Ouest. La zone du Lépénac (de 5 à 9 km de large) appartient à la zone du Vardar de F. Kossmat (1924) : elle est affectée par de grands accidents tectoniques dont l'orientation est très voisine de la direction des fissures résultant du séisme (346-166°).

Sur la *bordure Est* de la zone du Lépénac, les terrains cristallophylliens (paléozoïques et précambriens) sont souvent redressés ou renversés. Les failles, inclinées vers l'Est, ont des pendages variant de 80 à 70°. Dans la zone proprement dite du Lépénac, les failles, généralement beaucoup plus inclinées (50 à 60° au moins), affectent, le plus souvent, non seulement les terrains métamorphiques mais aussi les calcaires turoniens et les grès sénoniens. Il semble bien que les écailles de la zone du Lépénac, poussées vers le Sud-Ouest, soient affectées, en outre, par des décrochements longitudinaux complexes de direction générale SE-NW. Le broyage de ces écailles indique un décrochement longitudinal de cette zone, du Sud-Est vers le Nord-Ouest, par rapport à la région, relativement plus stable, de la Skopska Crna Gora. Ces mouvements longitudinaux sont très comparables, en direction et sens, aux décrochements actuels révélés par le séisme de Skopje.

La marge occidentale de la zone du Vardar, en Grèce (étudiée par J. Mercier) est l'équivalent du Lépénac en Yougoslavie. Les broyages tectoniques intenses, surtout dans les roches appartenant au cortège ophiolitique, résultent très vraisemblablement, ici, d'un mouvement longitudinal vers le Nord-Nord-Est du massif cristallin pélagonien (situé à l'Ouest de la zone broyée) par rapport au massif Païkon-Malarupa (situé à l'Est de la zone broyée).

Sur la marge occidentale de la zone du Vardar, ce broyage a eu lieu en plusieurs temps : une première période d'activité se place entre le Jurassique supérieur et le Maestrichtien; les calcaires maestrichtiens intacts reposent sur les calcaires triasico-jurassiques broyés dans le massif du Kajmacàlan. Une seconde phase a eu lieu après le dépôt du flysch maestrichtien-éocène, mais avant la mise en place des écailles, donc avant le Priabonien. Comme dans la zone du Lépénac, les mouvements longitudinaux anciens, déduits par étude géologique, présentent une direction voisine de ceux révélés par le séisme de Skopje et dans le même sens.

4. Conclusions. — L'existence d'un déplacement longitudinal, vers le Nord-Est (ou le Nord - Nord-Est) du bloc stable pélagonien par rapport au bloc Païkon-Malarupa-Skopska Crna Gora, a été pour la première fois supposée en Grèce par J. H. Brunn (1960). Ce phénomène géologique, à notre avis, est responsable du séisme de Skopje du 26 juillet 1963, ceci

en accord avec l'hypothèse de L. Glangeaud (*Le Figaro*, 27 juillet 1963, p. 2). Ces mouvements longitudinaux, qui ont commencé au cours du Crétacé (entre le Jurassique supérieur et le Maestrichtien), se sont poursuivis au cours de l'Éocène inférieur et moyen, puis après la mise en place des écailles (zone du Lépénac). Le séisme de Skopje montre le rejeu actuel, dans les zones internes des Héllénides, de cette ancienne structure géologique majeure.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(*Laboratoire de Géologie dynamique, Paris, Sorbonne* et *Laboratoire de Géologie et Minéralogie, Besançon.*)

AÉRONOMIE. — *Comparaison d'observations photométriques et ionosphériques de la couche* F. Note (*) de M. **Daniel Barbier**, présentée par M. Jean Coulomb.

Comparaison de diverses formules reliant les intensités de la raie rouge du ciel nocturne et les données des sondages ionosphériques obtenues à Tamanrasset. Détermination des hauteurs d'échelles de l'oxygène moléculaire et des températures qui en résultent, en novembre 1960 et octobre 1962. Valeur du coefficient de recombinaison qui est petit; les mouvements de matière ionisée jouent un rôle essentiel dans la structure de la couche F.

La recombinaison électronique dans la couche F se produit suivant le mécanisme proposé par Bates et Massey ([1]) :

$$O^+ + O_2 \rightarrow O + O_2^+,$$
$$O_2^+ + e \rightarrow O' + O''.$$

Les atomes excités peuvent alors rayonner les raies interdites 6 300 et 5 577 de l'oxygène, ce qui rend compte des observations de la lumière du ciel nocturne ([2]).

Ce mécanisme conduit à une émission d'un nombre de quanta 6 300 du même ordre de grandeur que le nombre des recombinaisons qui peut s'exprimer, en supposant exponentielle la densité de l'oxygène moléculaire en fonction de l'altitude, par

$$(1) \qquad Q = 2.10^{-6}\alpha N_0 \int_0^{\infty} e^{-\frac{h-200}{H}} n\, dh,$$

Q, intensité de la raie 6 300 exprimée en rayleighs; α, probabilité de recombinaison; N_0, densité en molécules d'oxygène à l'altitude $h = 200$ km; H, hauteur d'échelle de l'oxygène moléculaire dans la région où l'émission prend naissance; n, densité électronique.

Une formule de première approximation peut s'écrire

$$(2) \qquad Q = K f_0^2 (h' + H)\, e^{-\frac{h'-200}{H}},$$

où K est un coefficient de proportionnalité, h' l'altitude virtuelle de la couche F, égale pendant la nuit à l'altitude vraie de sa base et f_0 $(h' + H)$ la fréquence du plasma relevée sur l'ionogramme à l'altitude $h' + H$.

Une autre formule semi-empirique proposée dès 1957 ([3]) s'écrit

$$(3) \qquad Q = K' f_0^2\, e^{-\frac{h'-200}{H}},$$

où f_0 est la fréquence critique de la couche F et K' une autre constante. Il a été reconnu qu'il est souvent nécessaire d'introduire dans la formule (3)

un terme additif constant qui peut représenter une émission de la raie rouge non liée à la recombinaison de O_2 [4].

La formule (3) représente très bien les intensités de la raie rouge du ciel nocturne, en particulier dans les régions de basses latitudes [5]. Une série de nouvelles mesures optiques et ionosphériques simultanées a eu lieu à Tamanrasset en octobre 1962 [6]. Mlle Pillet du Groupe de Recherches ionosphériques a fait mesurer pour nous des fréquences à l'altitude $h' + 45$ km. Pour cette série d'observations et pour une série plus ancienne (novembre 1960) obtenue à la même station, on a constaté que les hauteurs d'échelles données par les formules (2) et (3) diffèrent appréciablement et l'on a vérifié que ce fait provient de la non-proportionnalité des quantités f_0^2 et $f_0^2 (h' + H)$. Si donc la formule (3) n'utilisant que les paramètres usuels des ionosphéristes est utile pour prévoir, par exemple, le comportement de la raie rouge en un lieu où elle n'a pas encore été observée, il faudra par contre, utiliser la formule (2) pour déterminer la hauteur d'échelle de l'oxygène moléculaire. C'est ainsi qu'on a trouvé $H = 53,1 \pm 8,2$ km en novembre 1960 et $H = 29,8 \pm 1,5$ km en octobre 1962. Converties en températures, ces valeurs donnent respectivement 920 et 520°K; la diminution de température provient de l'affaiblissement de l'activité solaire.

M. Taieb du Groupe de Recherches ionosphériques nous a fourni les profils électroniques correspondant à deux nuits d'octobre 1962, ce qui a permis d'employer la formule (1) et d'arriver aux conclusions suivantes :

1° Si l'on fait abstraction des observations faites avant 20 h T. U., la représentation est excellente avec $H = 26,6$ km, valeur voisine de celle donnée par la formule (2).

2° Avant 20 h T. U., l'émission de 6 300 est plus faible que celle prévue par la formule (1).

3° Le coefficient de recombinaison est plus petit qu'il n'était supposé antérieurement, n'atteignant à 250 km d'altitude qu'une valeur de $3,1 . 10^{-5}$.

4° Il résulte de là que, tout au moins dans les régions tropicales, la recombinaison nocturne ne joue qu'un rôle minime dans la structure de la couche F. Ceci est d'ailleurs évident par le simple examen de l'évolution des profils électroniques au cours de la nuit.

Il est probable que les mouvements de matière ionisée, au cours de la nuit, qui pourraient rendre compte de l'évolution de la couche F à Tamanrasset sont dus à la diffusion ambipolaire des électrons le long des lignes de force du champ magnétique terrestre. Un tel phénomène a été envisagé par les ionosphéristes pour rendre compte de l'anomalie équatoriale qui est en relation directe avec l'existence des arcs intertropicaux de la raie 6 300; l'étude théorique correspondante est encore peu avancée, mais le problème est posé correctement par King [7].

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) D. R. BATES et H. S. W. MASSEY, *Proc. Roy. Soc.*, A, 187, 1946, p. 261.

(2) Un autre mécanisme faisant intervenir la recombinaison de NO^+ est connu, mais il ne conduit pas à l'émission de la raie 5 577, ce qui est contraire aux observations.

(3) D. BARBIER, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2077.

(4) D. BARBIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3315.

(5) A. et D. DELSEMME, *Ann. Géoph.*, 16, 1960, p. 507; D. BARBIER et J. GLAUME, *Planet. Space Sc.*, 9, 1962, p. 133; D. BARBIER, F. E. ROACH et W. R. STEIGER, *J. Res. N. B. S.*, 66 D, 1962, p. 145.

(6) L. ARGÉMI, D. BARBIER, G. CAMMAN, J. MARSAN, S. HUILLE et N. MORGULEFF, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2215.

(7) G. A. M. KING, *Planet. Space Sc.*, 11, 1963, p. 879.

(*Institut d'Astrophysique, Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Les variations des minéraux dans la tige du Maïs.* Note (*) de M. **Jean Calmés**, présentée par M. Raoul Combes.

L'abondante fourniture des minéraux ou leur carence exercent de telles répercussions sur la tige de Maïs qu'on est en droit de supposer qu'elle joue un rôle assez important dans le métabolisme.

Par rapport à ceux des limbes, la tige et les gaines présentent des taux de minéraux assez faibles; mais, comme leur poids est important, elles contiennent des quantités totales non négligeables. Lorsque la période de l'épiaison est terminée, toutes les parties du végétal ont atteint leur plein développement tandis que les grains abordent leur maturité laiteuse : les équilibres entre minéraux sont alors plus faciles à observer. Pour des pieds normalement approvisionnés en engrais, posons égal à 1 le taux des minéraux au sommet des limbes (taux calculé par rapport au poids frais) et étudions la répartition de chacun d'entre eux, en particulier dans la tige.

Tableau comparatif des taux des minéraux par rapport à celui du sommet du limbe dans un pied témoin au stade laiteux.

		Eau.	K.	Mg.	Ca.	N.	P.
Limbes.	Haut	1	1	1	1	1	1
	Milieu	1,03	1,24	0,64	0,56	0,79	0,88
	Bas	1,07	1,50	0,53	0,35	0,57	0,73
Gaines		1,15	1,53	0,40	0,17	0,14	0,35
Tige		1,12	1,07	0,11	0,03	0,07	0,33

Le potassium est présent d'une façon presque uniforme dans les diverses parties du végétal avec un maximum dans les gaines et le bas des limbes. Sa répartition est celle qui se rapproche le plus de celle de l'eau; nouvel indice de sa contribution à assurer l'équilibre cationique de la plante ([1]).

Le magnésium et le calcium, antagonistes et complémentaires du potassium, en diffèrent nettement par leur localisation. Leurs taux croissent régulièrement à partir de la tige jusqu'au sommet du limbe, ce qui les rapproche de l'azote dont la répartition est analogue.

Par contre, le phosphore, ordinairement solidaire de l'azote, est très abondant dans la tige qui renferme parfois plus de 50 % du phosphore total pour simplement 18 % d'azote (sans compter dans ce total les minéraux qui ont déjà migré dans les grains); le taux du phosphore croît ensuite lentement tout au long de la feuille. La tige où le phosphore est si abondant contient également une forte proportion de glucides (environ 80 %). Nous trouvons dans l'ensemble du pied : pour le phosphore, 3,1 mmoles dans la tige, 0,4 dans les gaines, 1,2 dans les limbes et 4,7 dans l'épi femelle; pour les glucides, 121 mmoles dans la tige, 11 dans

les gaines, 13 dans les limbes et 77 dans l'épi femelle; pour les protides au contraire, nous avons 8 mmoles dans la tige, 4 dans les gaines, 31 dans les limbes et 69 dans l'épi femelle. Le phosphore semble donc solidaire des glucides mais aussi des protides tant et si bien que le rapport du phosphore total en millimoles sur la somme (en millimoles) des glucides et des protides donne une valeur sensiblement constante, quel que soit l'organe considéré : 0,024 dans la tige, 0,027 dans les gaines, 0,027 dans les limbes et 0,032 dans l'épi femelle. Vue l'importance du phosphore pour la synthèse des protides et des glucides, on peut se demander si la tige ne serait pas un important lieu de synthèse.

Cette situation des minéraux varie suivant l'abondance de l'engrais azoté fourni. Faisons égal à 100 le poids frais de la somme : tige + gaines + limbes; l'épi femelle étant considéré séparément par rapport à cette somme. Opérons de même pour les quantités d'azote, de phosphore, de potassium, de magnésium et de calcium contenues dans ces trois parties du végétal et étudions la répartition de tous ces éléments dans le pied de Maïs selon la dose d'azote reçue. Cinq types de cultures ont été réalisées : des témoins, des pieds avec au semis 40, 80 et 160 kg d'azote à l'hectare et avec 80 kg d'azote à la floraison.

Variations dans la répartition des minéraux suivant la dose d'azote reçue.

	Épi femelle.	Tige.	Gaines.	Limbes.
Poids frais :				
Témoin ..	66	54	16	30
40 N.....	65	67	11	22
80 N.....	64	67	11	22
160 N.....	115	55	18	27
80 à flor..	173	52	20	28
Azote :				
Témoin...	100	17	11	72
40 N.....	165	21	9	70
80 N.....	156	19	8	73
160 N.....	184	17	10	73
80 à flor..	240	17	13	70
Phosphore :				
Témoin...	39	57	15	28
40 N.....	85	71	7	22
80 N.....	100	65	9	26
160 N.....	235	45	15	40
80 à flor..	272	23	19	58

	Épi femelle.	Tige.	Gaines.	Limbes.
Potassium :				
Témoin...	40	36	14	50
40 N.....	26	69	7	24
80 N.....	29	69	8	23
160 N.....	58	40	20	40
80 à flor..	125	39	32	29
Magnésium :				
Témoin...	67	40	29	31
40 N.....	102	32	24	44
80 N.....	132	41	30	29
160 N.....	121	21	31	48
80 à flor..	197	28	20	52
Calcium :				
Témoin...	14	16	22	62
40 N.....	6	21	14	65
80 N.....	7	22	17	61
160 N.....	8	9	21	70
80 à flor..	14	16	19	65

Malgré la différence entre les doses d'azote, on ne constate aucune variation significative au point de vue de l'azote, mis à part l'épi femelle : en moyenne, 72 % dans les limbes, 10 % dans les gaines, 18 % dans la tige. Un fait analogue se produit pour le poids frais : 59 % dans la tige,

15 % dans les gaines, 26 % dans les limbes. Seules les tiges des pieds témoins sans azote ou des pieds qui ont reçu l'azote tardivement (à la floraison, c'est-à-dire après la fin de la croissance) ont une importance moindre par rapport aux feuilles.

Il n'en est pas de même pour le phosphore qui baisse dans les tiges pourvues d'une forte dose d'azote. Grâce à l'abondance de l'azote, le poids de l'épi femelle normalement riche en phosphore augmente beaucoup, d'où le déficit qui se fait sentir dans la tige des pieds qui ont reçu 160 kg d'azote au semis ou 80 kg à la floraison ([2]).

L'interprétation des résultats pour le potassium, le magnésium et le calcium est plus délicate, bien que, d'une manière générale, les pieds riches en azote présentent un déficit en cations dans la tige.

Si au lieu d'abondance, nous considérons les carences en azote, phosphore, potassium, magnésium ou calcium, la tige paraît être la région la plus sensible. Comparons par rapport à des témoins bien approvisionnés en engrais, les quantités totales de minéraux en pourcentages de hausse ou de baisse pour les diverses parties.

Pourcentages de hausse ou de baisse par rapport à un pied bien pourvu en engrais.

		Poids frais (%).	N (%).	P (%).	K (%).	Mg (%).	Ca (%).
Pieds sans azote dosés avant épiaison.	Tige	−29	− 8	− 25	+47	−64	−40
	Gaines	− 2	−26	− 32	+48	−60	−21
	Limbes	− 7	−25	− 31	+12	−64	−30
	Total	−16	−12	− 29	+33	−63	−30
Pieds sans phosphore dosés avant épiaison.	Tige	−86	−84	− 88	−49	−91	−81
	Gaines	−68	−65	− 78	−25	−82	−56
	Limbes	−42	−54	− 72	−39	−86	−63
	Total	−75	−58	− 76	−38	−87	−65
Pieds sans potassium dosés avant épiaison.	Tige	− 7	+34	− 8	−36	0	+ 4
	Gaines	+ 3	+14	− 6	−45	+47	+29
	Limbes	+10	+ 8	+ 7	−20	+49	+44
	Total	0	+14	+ 3	−30	+32	+31
Pieds sans magnésium dosés au stade laiteux.	Tige	+ 3	+26	+ 35	+ 7	−66	+61
	Gaines	− 4	− 2	+ 33	+ 7	−88	+ 7
	Limbes	−12	−12	+ 6	− 3	−78	+ 6
	Épi femelle	0	−14	− 1	+ 5	−17	+ 5
	Total	− 2	− 7	+ 9	+ 5	−56	+11
Pieds sans calcium dosés au stade laiteux.	Tige	+ 7	+41	+107	+15	+33	−55
	Gaines	+ 5	+ 5	+ 92	+12	− 9	−39
	Limbes	−14	−11	+ 23	−23	+35	−23
	Épi femelle	+ 5	− 6	+ 26	+16	+27	− 0,5
	Total	+ 4	− 4	+ 43	+ 7	+25	−27

La carence en azote se traduit par un retard dans la croissance de la tige, accompagnée d'une chute générale du magnésium (63 %) et du calcium (30 %) en partie compensée par une hausse du potassium surtout

dans la tige et les gaines. Tandis que l'azote baisse surtout dans les feuilles, le phosphore diminue dans l'ensemble du végétal.

Dans les pieds carencés en phosphore, le déficit porte surtout sur la tige (baisse de 86 % pour le poids frais); le magnésium est le cation qui diminue le plus tandis que le potassium, bien qu'apparemment déficitaire (— 30 %), présente un taux en hausse si l'on tient compte de la chute importante du poids frais (— 75 %). L'azote et surtout le phosphore sont partout en baisse.

Lorsque manque le potassium, la carence est maximale dans les gaines, minimale dans les limbes; elle est compensée, uniquement dans la feuille, par une hausse du calcium et du magnésium.

La carence en magnésium, comme celle du calcium, a été étudiée au stade laiteux. Elle est surtout ressentie par la tige et les feuilles. Le calcium et le potassium augmentent surtout dans la tige. L'azote baisse dans l'épi femelle, mais il est en excès dans la tige ainsi que le phosphore.

Enfin dans les pieds carencés en calcium, celui-ci baisse surtout dans la tige tandis que le magnésium et le potassium augmentent et qu'un déséquilibre apparaît dans la tige où l'azote et le phosphore sont beaucoup trop abondants.

Dans toutes ces carences, les minéraux : azote, phosphore, magnésium, calcium, apparaissent solidaires les uns des autres tandis que le potassium est à part; il augmente toujours quand le magnésium ou le calcium diminuent, même si leur baisse est due au déficit en azote ou en phosphore.

En outre, les carences dans les pieds jeunes entraînent dans le développement de la tige un retard bien plus grand que pour les feuilles. Malgré un léger excès d'azote, la tige subit une gêne plus ou moins nette dans les processus de synthèse et son poids reste au-dessous de la normale. Enfin les tiges des pieds adultes carencés sont anormalement riches en phosphore et en azote alors que l'épi femelle est souvent déficitaire. Tout ceci paraît démontrer que la tige n'est pas un simple lieu de passage.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) A. Loué, *Ann. Physiol. végét.*, 4, n° 2, 1962, p. 127; M. Achitov, *Rev. de la potasse*, octobre 1961; J. Calmés, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 292.

(2) J. Carles, L. Soubiès et R. Gadet, *C. R. Acad. Agric.*, 22 mai 1957.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Institut Catholique de Toulouse et Station de Recherches agronomiques de l'Office National Industriel de l'Azote.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Acides aminés libres des différentes parties du carpophore d'*Agaricus hortensis. *Incidence sur la formation enzymatique de glycocolle par transamination* (1). Note (*) de M. **Jean-Claude Latché**, présentée par M. Raoul Combes.

Les acides aminés libres ont été dosés à l' « amino-acid-analyzer Beckman ». Dans la transamination enzymatique de l'acide glyoxylique, l'alanine constitue vraisemblablement l'unique donneur du groupe $—NH_2$ et, chez *Agaricus hortensis*, cet aminoacide existe en quantité plus importante dans la partie stérile du chapeau. Cette fraction du carpophore provoque, par conséquent, une formation de glycocolle accrue par rapport à celle observée à partir de l'hyménium et du stipe.

De nombreux auteurs, parmi lesquels je citerai Block, Stearns, Stephens, Mc Candless (2), Heinemann et Casimir (3), ont signalé dans le carpophore d'espèces appartenant au genre *Agaricus*, la présence de nombreux acides aminés. Je me suis attaché, dans le cas particulier d'*Agaricus hortensis*, à étudier leur répartition quantitative dans les différentes parties du carpophore et à préciser l'importance de l'alanine dans le processus de transamination de l'acide glyoxylique.

Le matériel végétal est constitué par des champignons jeunes, à voile partiel adhérent et à lamelles rosées. Trois fractions ont été distinguées dans le carpophore : stipe, partie stérile du chapeau et hyménium. Les échantillons retenus sont stabilisés par dessiccation sous vide, en présence de chlorure de calcium anhydre. L'extraction des aminoacides s'effectue, selon la technique utilisée par Guitton (4), par macération dans de l'eau glacée de la poudre obtenue par broyage du matériel sec. Leur dosage est réalisé, après défécation à l'acide trichloracétique et centrifugation, sur une partie aliquote du surnageant.

Les résultats, exprimés en micromoles pour 1 g de substance sèche, sont consignés dans le tableau I.

Les acides aminés libres sont inégalement distribués. La partie stérile du chapeau en renferme globalement une quantité plus importante, comparativement aux autres parties du carpophore; les variations les plus sensibles intéressent essentiellement l'acide glutamique, l'alanine, le glycocolle et les amides : glutamine et asparagine. L'hyménium est le moins riche en acides aminés totaux et se signale par une teneur très inférieure en acides aminés basiques (ornithine, lysine, arginine), en sérine et en proline; il contient, par contre, plus de thréonine. Le stipe occupe enfin une place intermédiaire; il se distingue néanmoins par sa richesse en arginine et ornithine.

Je signalerai en outre que, dans les conditions de l'expérience, il m'a été impossible de mettre en évidence le L (+)-γ-(*p*-hydroxy) anilide de l'acide glutamique [(3), (5)], et l'agaritine, de formule voisine, signalée par Levenberg (6).

TABLEAU I.

Acides aminés.	Stipe.	Partie stérile du chapeau.	Hyménium.
Méthionines sulfoxides ([a])	3,8	5,1	4,5
Acide aspartique	31,4	23,6	31,9
Thréonine	15,3	32,2	71,9
Sérine	32,5	37,3	18,3
Asparagine + glutamine ([b])	131,4	182,5	135,5
Acide glutamiqne	86,3	160,0	96,7
Proline	145,9	150,2	118,4
Glycocolle	23,6	37,8	16,9
Alanine	172,2	246,1	170,2
Valine	19,4	24,5	17,3
Cystine	(*)	(*)	(*)
Cystathionine	3,7	3,3	4,8
Méthionine	1,4	1,9	1,6
Isoleucine	11,7	15,8	12,1
Leucine	16,7	25,0	18,0
Tyrosine	(*)	(*)	3,3
Phénylalanine	7,6	10,9	10,2
Acide γ-amïnobutyrique	98,4	87,2	87,5
Ornithine	83,6	50,2	26,6
Triptophane	(+)	(+)	0
Lysine	72,6	67,8	36,6
Hystidine	2,8	8,0	5,6
Arginine	72,6	38,0	13,1
TOTAUX	1032,9	1207,4	901,0

([a]) Valeur exprimée en équivalent méthionine.
([b]) Valeur exprimée en équivalent asparagine.
(*) Composés présents en très petites quantités, non dosables.

J'ai rapporté précédemment que, chez *Agaricus hortensis*, la transformation enzymatique de l'acide glyoxylique conduisant à la formation de glycocolle par transamination ([7]), était optimale dans la partie stérile du chapeau ([8]). Les conditions d'action de cette transaminase peuvent être précisées : en effet, des essais de précipitation fractionnée, effectués à 0° sur une macération aqueuse à 4 % de matériel végétal, conduisent à l'obtention d'un précipité actif pour des additions d'acétone allant de 25 à 45 %. Des différents donneurs possibles du groupe $-NH_2$, choisis parmi les acides aminés et amides constitutifs du végétal, —les conditions expérimentales étant celles qui ont été définies dans une précédente publication ([9])—, seule l'alanine conduit à une formation enzymatique de glycocolle par transamination. De plus, la concentration en acide glyoxylique restant constante, des essais effectués en présence de concentrations croissantes d'alanine montrent que la réaction est nettement favorisée par un excès de donneur du groupement amino par rapport à la teneur en cétoacide.

La distribution des acides aminés libres dans le carpophore d'*Agaricus hortensis* fait ressortir l'existence d'une quantité plus importante d'alanine dans la partie stérile du chapeau. Ceci pourrait expliquer, tout au moins partiellement, que cette fraction du carpophore provoque une transamination de l'acide glyoxylique supérieure à celle due à l'hyménium et au stipe.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) Ce travail a été réalisé avec la collaboration technique de Mme F. Savy.

(2) S. S. Block, T. W. Stearns, R. L. Stephens et R. F. J. Candless, *J. Agr. Food. Chem.*, 1, 1953, p. 180.

(3) P. Heinemann et J. Casimir, *Revue de Mycologie*, 26, 1961, p. 24-33.

(4) Y. Guitton, Communication personnelle.

(5) J. Jadot, J. Casimir et M. Renard, *Biochim. Biophys. Acta*, 43, 1960, p. 322-328.

(6) B. Levenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 503.

(7) J. C. Latché, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2813.

(8) J. C. Latché, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1647.

(9) J. C. Latché, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 499.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, 118, route de Narbonne, Toulouse.*)

PROTISTOLOGIE. — *Bipartition et morphogenèse chez le Cilié Holotriche* Woodruffia metabolica (*Johnson et Larson*, 1938). Note (*) de M[lle] **Annie Prelle**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Étudiant la morphogenèse de bipartition des *Colpodidæ*, Tuffrau, en 1952 ([5]), décrivait les processus de réorganisation buccale à partir d'un kyste indifférencié chez *Colpoda*, *Tillina* et *Bresslaua* et insistait sur la grande unité morphologique et morphogénétique de cette famille d'Infusoires Holotriches.

Plus récemment, reprenant l'étude de la morphogenèse de *Bresslaua vorax*, Stout ([3]) voit chez les *Colpodidæ* une lignée phylogénétique qui, partant de Ciliés à structure relativement simple comme *Woodruffia*, aboutirait, en passant par *Bryophrya*, *Colpoda* et *Tillina*, à des formes aussi complexes que *Bresslaua*.

Toutefois, si la morphogenèse de bipartition avait déjà fait l'objet d'observations précises chez ces trois derniers genres [([3]) à ([6])], les processus d'élaboration des structures buccales restaient encore inconnus chez *Woodruffia* et *Bryophrya*. Or, la division et la morphogenèse buccale de *Woodruffia metabolica* (*fig.* 1) repose le problème de la position systématique de cet Infusoire.

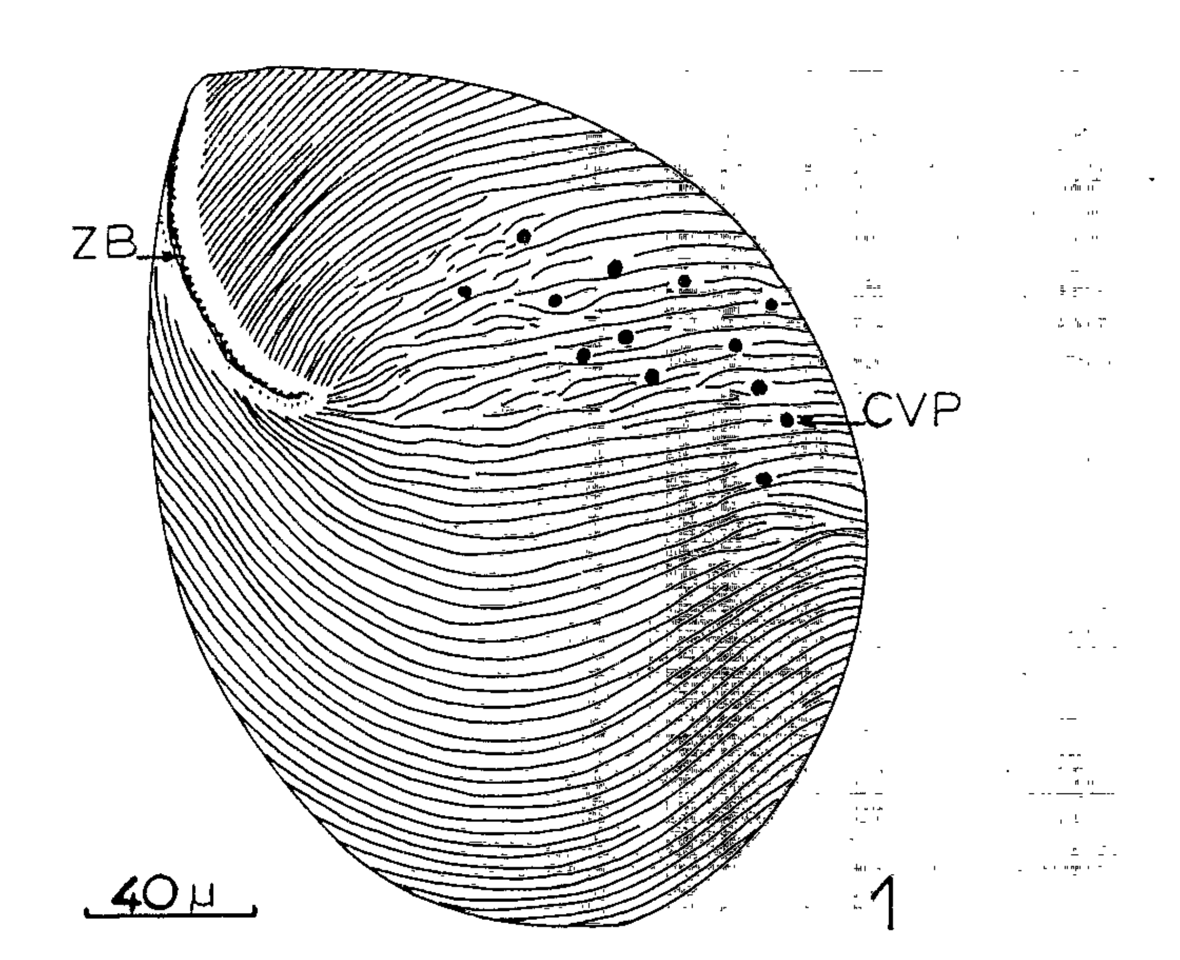


Fig. 1. — Infraciliature de la face ventrale.
CVP, pore de la vacuole contractile; ZB, aire buccale.

Ciliature buccale ([2]). — L'ouverture buccale est une fente longitudinale antéropostérieure, sans vestibule différencié, limitée à droite par une rangée de fins cinétosomes portant des cils plus longs et plus serrés que sur le

reste du corps, à gauche par plusieurs groupes de deux ou trois cils courts évoquant la frange des membranelles hétérotrichiennes.

Processus général de la division. — En principe, comme chez tous les *Colpodidæ*, la division s'effectue à l'intérieur d'un kyste muqueux, mais souvent — et cette variation est vraisemblablement sous la dépendance de conditions de milieu variables qui n'ont pas été étudiées ici — la réalisation préalable d'une enveloppe kystique n'est pas indispensable à la mise en jeu des phénomènes morphogénétiques de la division. Quoi qu'il en soit, la morphogenèse est identique dans les deux cas.

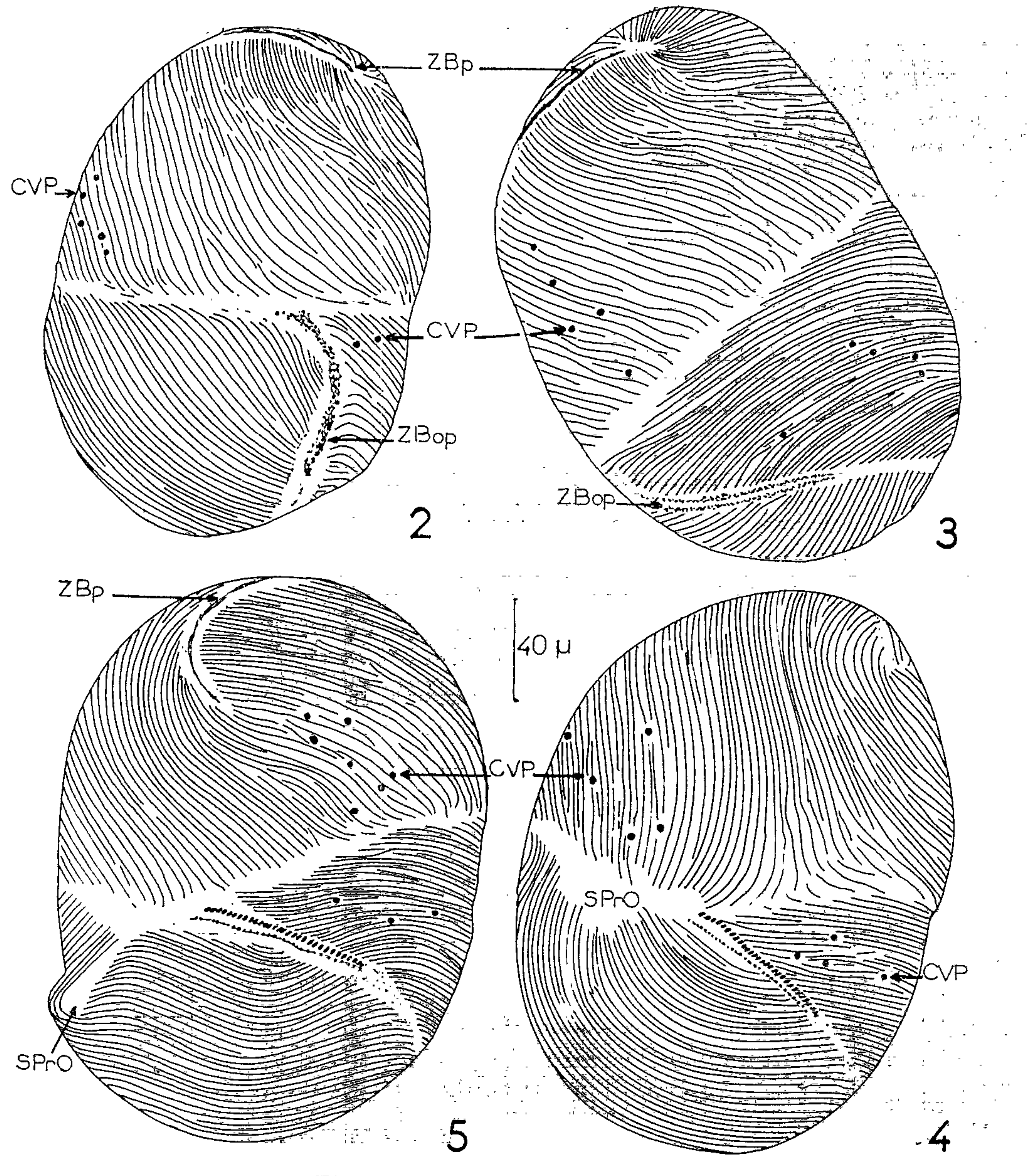


Fig. 2, 3, 4 et 5. — Division.
CVP, pore de la vacuole contractile; SPrO, suture préorale; ZBop, aire buccale de l'opisthe; ZBp, aire buccale du proter.

La division s'effectue par scission percinétienne; le phénomène se traduit tout d'abord, dans la partie médiane des faces dorsale et ventrale, par une inflexion des cinéties somatiques, bientôt soulignée par le tassement des cinétosomes de chacune d'elles à ce niveau, puis par leur scission. Enfin, d'importants mouvements morphogénétiques dans l'opisthe accentuent la torsion des cinéties somatiques qui deviennent perpendiculaires à celles du proter (*fig.* 3 et 4).

A ce stade de la division, et contrairement à ce qui a lieu chez les membres de la famille des *Colpodidæ* où la région buccale de chaque tomite ne se différencie qu'après la scission effective de chacun, la réorganisation buccale de l'opisthe est totalement achevée.

Enfin, alors qu'aucun des phénomènes de la bipartition précédemment décrits ne s'est encore manifesté, donc bien avant que la constriction médiane de la cellule ne soit visible *in vivo*, le macronoyau s'est déjà divisé et chaque macronoyau fils a migré à l'un des pôles du trophonte.

Formation du péristome. — Simultanément à l'inflexion des cinéties somatiques, il apparaît dans la région médiane de la cellule une zone claire, dépourvue de cinétosomes, qui progresse en direction postérieure, interrompant la continuité des cinéties somatiques. Cette surface, correspondant à une légère dépression, décrit bientôt une bande arquée vers la droite, recoupant ainsi les cinéties suivant le même angle sur tout son trajet.

Ultérieurement se met en place, au niveau de cette dépression, mais toujours en surface, un champ de granules infraciliaires reliés entre eux par un fin réseau argyrophile (*fig.* 2). D'où proviennent ces corpuscules infraciliaires ? Nous n'avons rien observé en faveur de l'existence d'une cinétie stomatogène, mais l'étude de certaines de nos imprégnations laisse croire qu'ils sont issus de la multiplication des cinétosomes de certaines des cinéties disjointes.

Quoi qu'il en soit, ces granules infraciliaires, initialement sans disposition précise, se rangent en deux champs parallèles longitudinaux au fur et à mesure que s'accentue la flexion des cinéties dans la partie médiane du trophonte (*fig.* 3).

Secondairement, les cinétosomes du champ droit vont constituer la rangée ciliaire paraorale droite et ceux du champ gauche s'ordonner en rangées transversales, c'est-à-dire perpendiculaires à l'alignement du champ dont elles proviennent (*fig.* 4).

A ce stade, l'invagination buccale est déjà nette dans la moitié postérieure et elle progresse lentement vers l'avant.

Presque simultanément, l'accroissement allométrique de certaines cinéties à droite du péristome donne à l'Infusoire une apparence asymétrique. Ces cinéties viennent s'incurver au-dessus des stries qui ne s'accroissent pas, formant une légère saillie qui constituera la suture préorale (*fig.* 5).

La réorganisation buccale de l'opisthe est alors totalement achevée. D'importants mouvements morphogénétiques, liés à l'accroissement de

certaines lignes ciliaires, se produisent ensuite et ils aboutissent à une remise en place de la bouche, concomittante à un changement d'orientation des cinéties somatiques par rapport à la fente buccale : ainsi les cinéties primitivement sécantes au bord droit de la fente buccale deviennent tangentes à ce même bord.

La rotation contraire du proter et de l'opisthe entraîne l'étranglement de la cellule initiale et la séparation des deux individus fils.

Conclusion. — La formation du péristome au cours de la division chez *W. metabolica* est donc un processus relativement complexe dont les principaux caractères sont les suivants :

— aucune réorganisation n'a été observée dans l'aire orale du proter;

— la division s'effectue fréquemment sans enkystement préalable, ce qui nous éloigne des genres jusqu'alors tenus pour voisins et précédemment décrits. Chez ces derniers, en effet, est toujours réalisé, à l'intérieur d'un kyste, un retour à la symétrie axiale primitive par alignement des deux pôles du trophonte après dédifférenciation et résorption des structures buccales du trophonte;

— la structure et la morphogenèse buccale de *Woodruffia metabolica* évoquent davantage les Gymnostomes que les Trichostomes.

Dans ces conditions, seule l'étude de l'espèce *W. rostrata* et des différentes espèces de *Bryophrya*, en montrant peut-être différents processus, permettra de préciser la position systématique exacte de ces formes.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) JOHNSON et LARSON, *Arch. Protistenk.*, 90, 1938, p. 383.
(2) PRELLE, *Arch. Zool. exp. gén.*, 102, 1963, p. 239.
(3) STOUT, *J. Protozool.*, 7, 1960, p. 26.
(4) TAYLOR et GARNJOBST, *Arch. Protistenk.*, 92, 1939, p. 73.
(5) TUFFRAU, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2116.
(6) TUFFRAU, *Bull. Biol. Fr-Belg.*, 86, 1952, p. 309.

(*Centre de Biologie cellulaire,*
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)

PARASITOLOGIE. — *Équilibre des espèces dans les populations de Nématodes parasites du côlon des Tortues terrestres.* Note (*) de Mme **Annie J. Petter**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Le côlon des Tortues terrestres renferme un grand nombre d'Oxyures appartenant à plusieurs espèces voisines. Certaines espèces sont représentées d'une manière très abondante, alors que d'autres ne sont représentées que par un petit nombre d'individus. Nous étudions différents facteurs pouvant permettre le maintien de l'équilibre entre espèces abondantes et espèces rares.

Le côlon de certains animaux herbivores offre aux parasites qui l'habitent un volume important et une nourriture très abondante; il en résulte qu'il se trouve généralement parasité par un grand nombre de Nématodes. Il constitue de ce fait un milieu intéressant pour l'étude écologique d'une population.

Le sujet a été étudié par plusieurs auteurs : travail de Chabaud (1956) (1) sur les Strongles du cæcum de l'Éléphant; travaux de Dubinina (1949) (2) et Schad (1962, 1963) [(3), (4)] sur les Oxyures du côlon des Tortues terrestres.

Le côlon des Tortues terrestres est habituellement parasité par un nombre énorme d'Oxyures appartenant à une dizaine d'espèces très voisines.

Nous avons étudié la répartition de ces espèces chez 16 *Testudo græca* de plusieurs origines, deux *Testudo hermanni* et deux *Testudo horsfieldi*. Parmi ces Tortues, six d'entre elles possèdent à côté des différentes espèces d'Oxyurides une espèce appartenant à la famille des Atractides, caractérisée par le fait qu'elle est vivipare; quand elle est présente, cette espèce est toujours en nombre dominant.

En ne considérant que les individus qui ne possèdent pas d'*Atractis*, nous avons constaté que dans chaque Tortue, il existe quelques espèces représentées d'une manière très abondante, alors que les autres ne sont représentées que par un petit nombre d'individus (5). Parmi les espèces abondamment représentées, on trouve toujours *Tachygonetria longicollis* (6) et *Tachygonetria conica*, auxquelles s'associent chez à peu près la moitié des Tortues *Tachygonetria macrolaimus* et *Tachygonetria dentata*. Les autres espèces ne sont jamais en nombre dominant; *Tachygonetria uncinata*, *Tachygonetria microstoma*, *Tachygonetria robusta*, et *Tachygonetria stylosa*, sont quelquefois relativement bien représentées, alors que *Tachygonetria thapari*, *Tachygonetria numidica*, *Tachygonetria microlaimus* et *Alæuris alæuris* sont toujours en très faible quantité. Ces résultats concordent avec ceux indiqués par Schad.

Si nous comparons maintenant du point de vue morphologique les espèces rares et les espèces communes, nous constatons que les quatre espèces abondamment représentées : *T. longicollis*, *T. conica*, *T. macro-*

laimus et *T. dentata*, sont relativement peu évoluées : en particulier, elles possèdent une structure buccale à symétrie triradiée, sans caractère de spécialisation.

L'espèce *T. uncinata*, qui n'est jamais dominante, mais quelquefois relativement abondante, est également primitive, mais possède quelques caractères particuliers : grande taille, vésicule céphalique.

Les autres espèces, qui ne sont jamais représentées par un grand nombre d'invidus, offrent des caractères de spécialisation : modification de la symétrie buccale triradiée chez *T. microstoma*, *T. robusta*, *A. alæuris* et *T. microlaimus*; conservation de la symétrie triradiée, mais présence de caractères particuliers chez *T. stylosa* (12 stylets entourant la bouche), *T. thapari* (forme des papilles, pièces chitinoïdes bordant les lèvres, structure du pharynx), et *T. numidica* (pièces chitinoïdes de la cavité buccale).

Considérons maintenant la répartition spatiale des espèces : l'étude approfondie de Schad sur cette répartition montre que certaines espèces sont beaucoup plus abondantes dans la première partie du côlon, alors que d'autres montrent une préférence pour les régions proches du cloaque; d'autre part, certaines espèces montrent une forte affinité pour la région bordant la muqueuse, tandis que d'autres sont réparties également dans toute la lumière intestinale.

Nos propres observations portent uniquement sur la répartition des espèces le long du côlon : nous avons évalué séparément le pourcentage des différentes espèces dans la première partie du côlon (partie large qui fait suite à l'intestin grêle) et dans la partie suivante. Nous avons constaté que chez les Tortues où les espèces *T. microstoma*, *T. robusta* et *T. stylosa* se trouvent en quantité appréciable, elles sont presque uniquement localisées dans la deuxième partie, en particulier *T. stylosa* est quelquefois en nombre dominant dans la région voisine du cloaque où les Oxyures sont peu nombreux. Le phénomène inverse se produit pour l'espèce *T. uncinata*. Ces résultats confirment (à l'exception du cas de *T. microstoma*) ceux de Schad.

Les espèces rares semblent donc être localisées en des segments du côlon plus précis que les autres espèces; leurs plus haut degré d'évolution, et en particulier la spécialisation de leur structure buccale entraîne peut-être une spécialisation de leur régime alimentaire qui leur impose une localisation plus précise.

Outre les Tortues étudiées précédemment, nous avons autopsié deux Tortues mortes de maladie et qui ne s'alimentaient plus depuis un certain temps. Ces sujets se sont révélés très appauvris en parasites : l'une n'en contenait plus que 200 et l'autre une cinquantaine. Or, nous avons constaté que la proportion des différentes espèces était complètement modifiée en particulier chez le premier sujet, plusieurs espèces habituellement rares se trouvaient dominantes : *T. microstoma* (66 individus),

T. uncinata (45 individus), *T. numidica* (33 individus) et *T. stylosa* (18 individus). Les espèces rares semblent donc se montrer plus résistantes en cas de disette.

Une étude de la répartition des différentes espèces d'Oxyures dans le côlon des tortues terrestres apporte donc les conclusions suivantes :

1° certaines espèces sont représentées d'une manière beaucoup plus abondante que d'autres,

2° les espèces les plus abondantes sont les moins évoluées au point de vue anatomique;

3° les espèces rares (qui sont donc les plus spécialisées), sont localisées en des endroits du côlon plus précis que les autres espèces;

4° les espèces rares semblent se montrer plus résistantes en cas d'appauvrissement de la faune par suite de maladie ou de disette.

Ceci parait expliquer le maintien de l'équilibre entre les espèces rares et les espèces abondantes.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) A. G. CHABAUD, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 436.

(2) M. H. DUBININA, *Parasit. sb. Zool. inst. AN. S. S. S. R.*, 11, 1949, p. 61.

(3) G. A. SCHAD, *J. Parasit.*, 48, 1962, p. 36.

(4) G. A. SCHAD, *Nature*, 198, 1963, p. 404.

(5) Nos résultats ont été obtenus en considérant uniquement les femelles. Les mâles sont toujours beaucoup plus rares, et le sex-ratio s'est révélé assez variable suivant les espèces et dans chaque espèce, suivant la Tortue.

(6) L'espèce que nous avons définie comme *T. longicollis* (*Ann. Parasit.*, 37, 1962, p. 140) représente peut-être, en réalité, trois espèces voisines.

(*Laboratoire de Zoologie, Vers,*
Muséum national d'Histoire naturelle, 65, *rue de Buffon, Paris.*)

CYTOLOGIE. — *Transformation* in vitro *de cellules de peau de veau embryonnaire sous l'action d'extraits acellulaires de papillomes bovins.* Note (*) de MM. **Marc Thomas**, **Jean-Paul Lévy**, **Joseph Tanzer**, **Michel Boiron** et **Jean Bernard**, transmise par M. Léon Binet.

Des cultures de primo-explantation de cellules de peau d'embryon de veau en monocouche ou en fragments collés, mises en contact avec des extraits acellulaires de papillomes bovins, sont le siège, dans un délai de six à huit semaines, d'une transformation cellulaire.

La papillomatose bovine est due à un virus dont la morphologie et le pouvoir pathogène sont très voisins de ceux des autres virus du groupe Papova ([1]).

Il nous a paru intéressant de rechercher si ce virus pouvait déterminer *in vitro* une transformation cellulaire, comme le font certains virus de ce groupe tels que le Polyome ([2]) et le SV 40 [([3]), ([4])].

Matériel et méthodes. — *Préparation de l'extrait acellulaire.* — Les extraits acellulaires ont été préparés à partir de deux papillomes provenant de veaux différents et conservés à — 70°C, 48 h environ. La technique d'extraction déjà décrite ([1]), comprend, après broyage des tumeurs et homogénéisation à basse température, une série de centrifugations avec projection finale du virus à 90 000 *g* pendant 1 h. Le culot est repris, homogénéisé au broyeur de Thomas et remis en suspension dans du tampon P.B.S. à raison de 1 ml de P. B. S. pour 1 g de tumeur employée.

Les extraits, examinés au microscope électronique après coloration négative par l'acide phosphotungstique, se sont révélés riches en particules virales.

Culture de cellules de peau embryonnaire de veau. — Des fragments de peau embryonnaire de veau de 1 à 2 mm de côté, lavés quatre à cinq fois dans une solution de Hanks, sont trypsinés 4 h à la température du laboratoire, après prétrypsinisation de 30 mn à même température.

Les cellules obtenues sont suspendues dans un milieu à l'hydrolysat de caséine, contenant 10 % de sérum de veau, à raison de 500 000 cellules/ml et sont mises en culture dans des flacons pyrex de 1 l.

Au bout de 48 h un deuxième passage est effectué dans des boîtes de Roux de 1 l, et la monocouche obtenue est utilisée pour l'expérience.

Après rejet de la solution nutritive, on ajoute à chaque flacon 1 ml de l'extrait acellulaire de papillome qu'on laisse incuber 2 h à 37°C. Après trois lavages par une solution de Hanks, on remet une quantité adéquate d'une solution d'hydrolysat de caséine contenant 5 % de sérum de veau. Le milieu est renouvelé tous les cinq jours.

Les flacons sont mis à l'étuve à 37°C et examinés tous les jours, comparativement à des flacons témoins traités de façon identique, mais non soumis à l'action de l'extrait de papillome bovin.

Culture de fragments de peau d'embryon de veau. — Des fragments de 1 à 2 mm de côté de peau d'embryon de veau, lavés trois fois dans une solution de Hanks, sont mis en contact 1 h à 37°C, avec l'extrait acellulaire de papillome bovin.

Ils sont ensuite collés dans des flacons en pyrex de 250 ml, par une goutte de jus d'embryon de poulet. On ajoute une très faible quantité de solution d'hydrolysat de caséine, contenant 5 % de sérum de veau; le milieu est renouvelé tous les cinq jours.

Des flacons témoins, mais non soumis à l'extrait acellulaire de papillome, sont préparés selon la même technique.

Techniques annexes. — Sur des cultures pratiquées parallèlement sur lamelles, en tubes de Leighton, sont effectuées : *a.* des colorations à l'hémalun éosine; *b.* une étude chromosomique (utilisation ou non de colchicine, choc hypotonique, coloration au bleu de Unna après séchage à l'air).

Résultats. — Dès les premiers jours, les flacons inoculés avec l'extrait acellulaire de papillome bovin sont l'objet d'une acidification marquée du milieu de culture qu'on ne retrouve pas dans les flacons témoins. 45 jours environ après l'inoculation, on voit apparaître des cellules très allongées, tant dans les flacons contenant les cellules en culture monocouche que dans ceux contenant les fragments de peau embryonnnaire.

Les cellules forment de petits foyers qui s'épaississent rapidement dans les trois dimensions de l'espace et deviennent visibles à l'œil nu sous forme de petits placards blanchâtres.

A l'examen microscopique direct, elles ont une disposition désordonnée les unes par rapport aux autres, avec chevauchement et entrecroisement.

L'extension très rapide de ces foyers aboutit à la généralisation du nouvel aspect cellulaire en une quinzaine de jours.

Dans les flacons témoins, les cellules gardent un aspect épithélial, leur disposition reste ordonnée, leur croissance est faible et l'acidification du milieu de culture est très modérée.

Deux mois environ après l'inoculation, les flacons inoculés et les flacons témoins sont trypsinés afin d'effectuer des passages.

Les cellules de morphologie transformée sont trypsinées aisément, leurs passages successifs sont rapides et faciles, l'acidification du milieu est intense.

A l'heure actuelle 14 passages ont été effectués sans que les caractéristiques dynamiques et morphologiques des cellules transformées se soient modifiées.

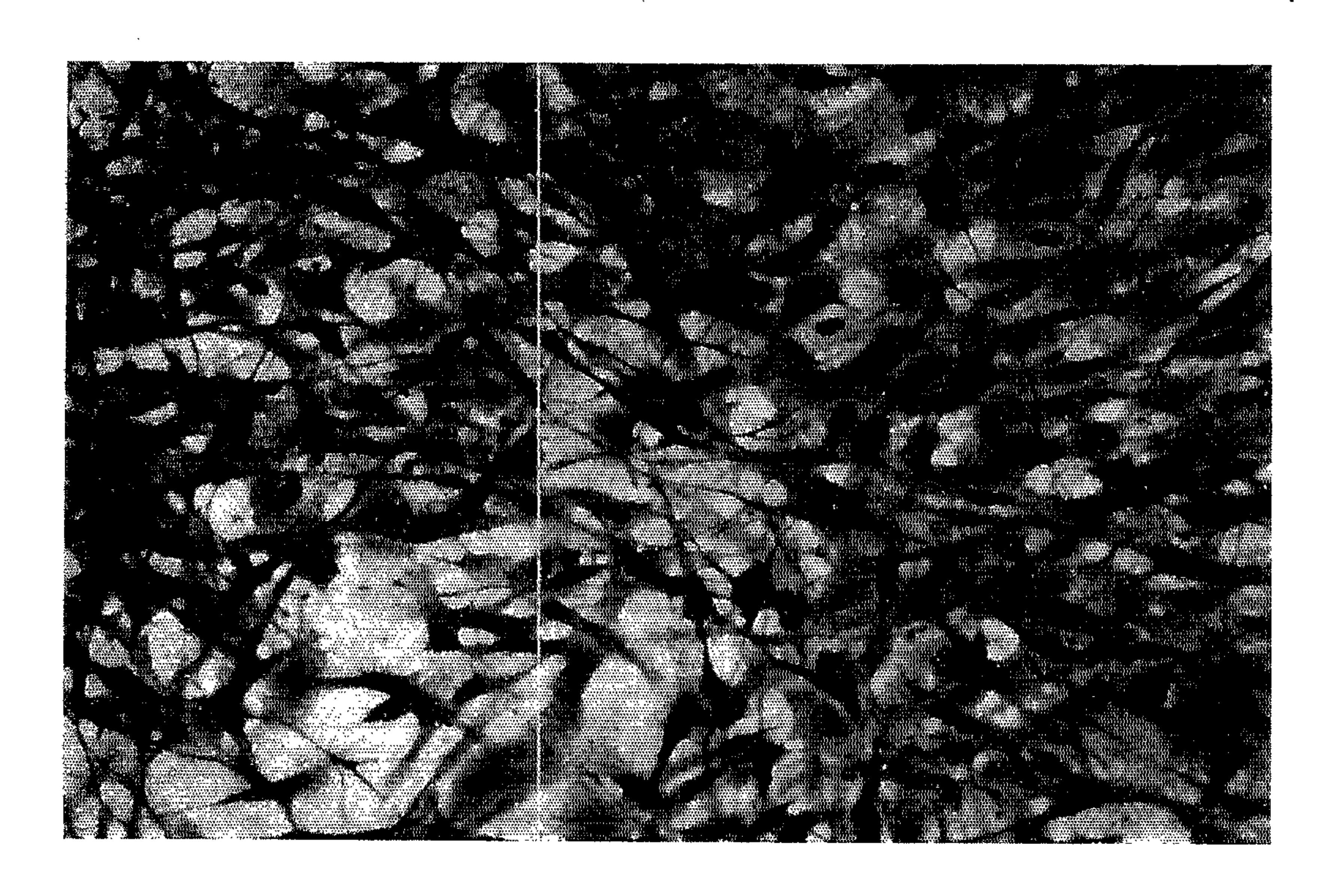


Fig. 1. — Cellules de peau embryonnaire de veau, transformées par un extrait acellulaire de papillome bovin (3e passage).

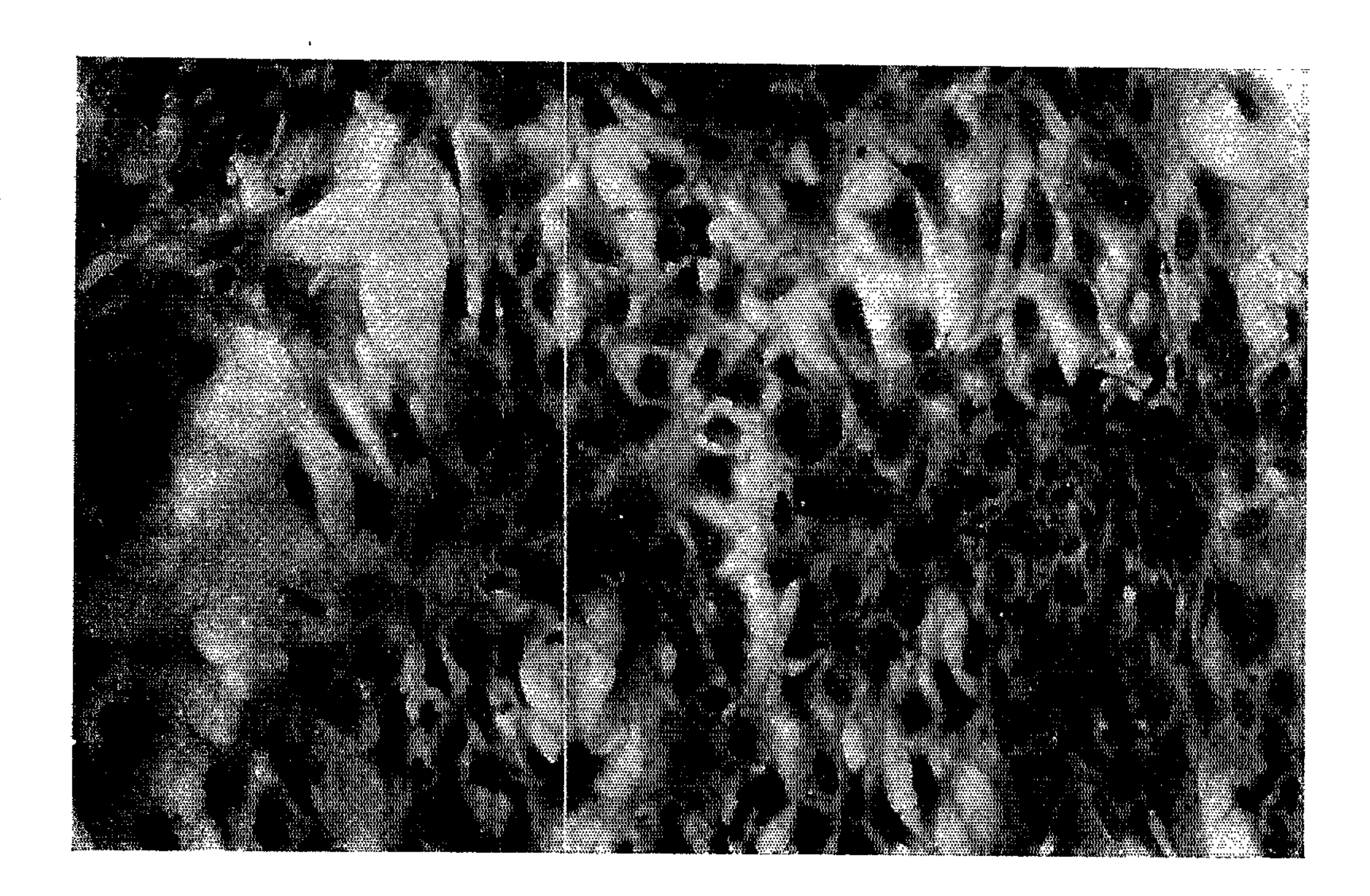


Fig. 2. — Cellules de peau embryonnaire de veau, culture témoin au 3e passage.

Au contraire, les cellules des flacons témoins ont été perdues au troisième passage, après une durée de vie totale de quatre mois.

L'examen des cellules après coloration à l'hémalun éosine confirme les différences très nettes existant entre cellules transformées et cellules témoins :

— Dans le cas des cellules transformées, morphologie très allongée, disposition désordonnée, grande densité cellulaire (*fig.* 1).

— Dans le cas des cellules témoins, aspect épithélial, disposition régulière, densité cellulaire moindre (*fig.* 2).

On n'a pas retrouvé au niveau des cellules transformées d'inclusions intranucléaires semblables à celles observées avec d'autres virus du groupe Papova.

L'examen chromosomique révèle que les cellules transformées au 13e passage ont un nombre modal de chromosomes de 60, semblable à celui des cellules normales. Des études caryotypiques plus précises sont en cours.

Les cellules transformées ont été greffées dans la poche jugale de hamsters cortisonés, à raison de 10^6 cellules par animal, mais un recul de sept semaines n'a pas permis de mettre en évidence l'induction de tumeurs.

Les altérations morphologiques et les modifications dynamiques des cellules de peau de veau embryonnaire soumises à l'action des extraits acellulaires de papillome bovin sont comparables à celles observées lors de la transformation de diverses cellules par d'autres virus du même groupe, tels que le polyome et le SV 40.

Il est vraisemblable que l'agent viral retrouvé au microscope électronique dans les extraits de papillome bovin et dont la structure est voisine de celle des autres virus du groupe Papova [1], est responsable de cette transformation. Toutefois, la démonstration non équivoque du pouvoir transformant de ce virus nécessite des expériences complémentaires telles que la mise en évidence au niveau des cellules transformées d'un antigène viral spécifique, expériences que nous poursuivons actuellement.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) J.-P. Lévy, M. Boiron, K. H. Hollmann, F. Hagueneau, M. Thomas et J. C. Friedmann, *J. Microscopie*, 2, 1963, p. 175-182.

(2) M. Vogt et R. Dulbecco, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 46, 1960, p. 365-370.

(3) H. M. Shein et J. F. Enders, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S.*, 48, 1962, p. 1164-1172.

(4) H. Koprowski, J. A. Ponten, F. Jensen, R. G. Ravdin, P. Moorhead et E. Saksela, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 59, 1962, p. 281-292.

Outre les fonds nationaux ce travail a été réalisé avec l'aide d'une subvention (RF 21) du Public Health Service (National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, U. S. A.

(*Laboratoire d'Hématologie expérimentale,*
Institut de Recherches sur les Leucémies,
Hôpital Saint-Louis, Paris, 10e.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Effets de l'actinomycine* D *sur le développement de l'œuf de l'Oursin* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

L'actinomycine D (20-40 μg/ml) arrête le développement de l'œuf d'Oursin au stade blastula. L'acide désoxyribonucléique protège les embryons contre les effets inhibiteurs de l'actinomycine D. L'actinomycine D n'exerce pas d'effets animalisants ou végétalisants mais augmente les effets végétalisants des ions lithium et diminue les effets animalisants des ions zinc et du bleu d'Evans.

L'actinomycine D inhibe les synthèses d'acide ribonucléique gouvernées par l'acide désoxyribonucléique ([1]). L'activité inhibitrice de l'actinomycine est liée à son aptitude à se fixer sur l'acide désoxyribonucléique ([2]). L'acide désoxyribonucléique exerce d'ailleurs une action protectrice contre les effets de l'actinomycine [([3]), ([4])]. L'étude du mode d'action de l'actinomycine a porté principalement sur les microorganismes et les cellules de Mammifères. Récemment, Gross et Cousineau ([5]) ont examiné les effets de cet agent sur le métabolisme des acides nucléiques au cours du développement de l'œuf de l'Oursin *Arbacia.* Ils ont observé que l'incorporation de la thymidine marquée dans l'acide désoxyribonucléique n'est que ralentie alors que le renouvellement de l'acide ribonucléique est arrêté, peu après la fécondation, en présence d'actinomycine.

Chez l'Oursin le développement normal peut être modifié expérimentalement par certains agents chimiques avec comme conséquence l'hyperdéveloppement des structures endomésodermiques (végétalisation) ou des structures ectodermiques (animalisation). Dans cette Note, nous étudierons les effets de l'actinomycine D sur le développement normal des larves et sur ses modifications expérimentales, l'animalisation et la végétalisation.

Les œufs de *Paracentrotus lividus* sont mis 30 mn après la fécondation dans l'eau de mer contenant de 5 à 40 μg par millilitre d'actinomycine D. Une partie des œufs est cultivée en présence d'actinomycine D; l'autre partie étant reportée, après 20 h de traitement dans l'eau de mer normale. La végétalisation est obtenue en traitant les œufs pendant 20 h par le chlorure de lithium ($1{,}3.10^{-2}$ M). L'animalisation est provoquée en traitant les œufs pendant la même durée par le chlorure de zinc (5.10^{-5} M) ou par le bleu d'Evans (2.10^{-4} M). Toutes les cultures sont faites à l'obscurité et à la température du laboratoire. L'actinomycine est un don des Laboratoires Merck, Sharp et Dohme.

Avec des concentrations d'actinomycine de 5 à 40 μg/ml la segmentation se déroule normalement et, au début, à la même allure que chez les témoins. Le développement se ralentit sensiblement vers la fin de la segmentation, au stade morula avancé; ce phénomène est d'autant plus accentué que la concentration en actinomycine est plus élevée. Avec 30 à 40 μg/ml, on obtient des blastulas jeunes à parois épaisses qui se lysent avant d'éclore.

Le transfert dans l'eau de mer normale n'améliore pas le développement de ces larves.

Avec 20 μg/ml un stade blastula plus avancé est atteint mais l'éclosion n'est que très rarement observée. Des signes de dégénérescence se manifestent avec l'envahissement du blastocèle par des cellules grisâtres. Le report dans l'eau de mer n'améliore pas le développement de ces larves.

Avec 10 μg/ml le développement est encore fortement ralenti. Les blastulas formées dans ces conditions éclosent. Les spicules ne se forment pas mais quelques cellules pigmentaires se différencient. On remarque également, dans ces cultures, quelques ébauches d'une petite invagination archentérique. Le blastocèle de toutes ces larves contient d'abondantes cellules grisâtres. Le report dans l'eau de mer améliore légèrement le développement; l'archentéron se développe dans un pourcentage plus élevé de larves et l'on obtient, dans ces conditions, quelques larves prismatiques. Dans les larves les plus différenciées on trouve deux nodules spiculaires visibles au microscope polarisant.

Avec 5 μg/ml le stade gastrula asymétrique est atteint. Ces larves ne forment pas de spicules et dégénèrent rapidement. Après report dans l'eau de mer, une amélioration notable du développement est obtenue avec la formation de jeunes larves prismatiques munies de deux spicules triradiés bien développés. Le stade prismatique n'est toutefois pas dépassé dans ces conditions.

Nous avons également examiné les effets de l'actinomycine sur des embryons traités au stade blastula juste avant l'apparition des cellules mésenchymateuses primaires. L'arrêt du développement est pratiquement immédiat avec des concentrations de 20 à 40 μg/ml. Seules quelques cellules mésenchymateuses primaires sont formées et les larves se lysent en quelques heures. Avec 10 μg/ml les blastulas forment davantage de cellules mésenchymateuses primaires mais le développement ne progresse pas au-delà du stade blastula et ces larves sont rapidement lysées.

L'affinité de l'actinomycine D pour l'acide désoxyribonucléique et les effets protecteurs exercés par ce dernier nous ont conduit à rechercher si, chez l'Oursin, l'addition d'acide désoxyribonucléique au milieu de culture protège les embryons contre les effets de l'actinomycine. L'acide désoxyribonucléique utilisé dans ces expériences est un produit hautement polymérisé extrait du thymus. A la concentration de 500 μg/ml il protège les larves contre les effets de l'actinomycine (10 μg/ml). Dans ces conditions, le développement atteint le stade prismatique; ce stade n'est toutefois pas dépassé.

L'arrêt du développement paraît résulter d'une influence inhibitrice propre à l'acide désoxyribonucléique. En effet, celui-ci, utilisé seul à la concentration de 500 μg/ml, ne permet pas d'obtenir le développement des larves au-delà du stade prismatique.

Avec les concentrations élevées d'actinomycine l'arrêt du développement s'effectue trop tôt pour qu'on puisse étudier les effets des agents animalisants ou végétalisants. En utilisant une concentration assez faible d'actinomycine (10 µg/ml) il est possible d'obtenir un léger progrès du développement au-delà du stade blastula. Ce phénomène s'observe plus particulièrement chez les larves traitées temporairement puis reportées dans l'eau de mer normale. Cette légère réversibilité peut sans doute être attribuée à la continuation des synthèses d'acide désoxyribonucléique après le report des larves dans l'eau de mer normale, les nouvelles molécules d'acide désoxyribonucléique formées en l'absence d'actinomycine conservant leur aptitude à gouverner la synthèse des acides ribonucléiques.

Les œufs traités par l'actinomycine (10 µg/ml) en présence de chlorure de lithium ne dépassent pas le stade blastula. Après report dans l'eau de mer, on remarque que, les larves traitées simultanément par l'actinomycine et le chlorure de lithium sont plus fortement végétalisées que les larves traitées par le chlorure de lithium seul, leur entomésoderme étant plus volumineux et moins différencié.

L'actinomycine (10 µg/ml) diminue l'expression morphologique de l'animalisation provoquée par les ions zinc ou le bleu d'Évans. En effet, l'extension de l'épaississement ectodermique apical et de la touffe ciliée qui le recouvre est toujours moins accentuée dans les larves traitées en présence d'actinomycine que dans celles traitées par l'agent animalisant seul. L'évolution des larves après leur report dans l'eau de mer rend également compte des effets inhibiteurs exercés par l'actinomycine sur les processus de l'animalisation. Les œufs traités par le bleu d'Évans seul donnent des larves ovoïdes dépourvues de bouche, à symétrie radiale caractéristique, tandis que les cultures traitées simultanément par le bleu d'Évans et l'actinomycine forment de 20 à 50 % de larves plutéiques.

Les résultats obtenus montrent que l'actinomycine D, sans influence notable sur la segmentation, aux concentrations utilisées, arrête le développement au stade blastula. L'arrêt du développement à ce stade peut d'ailleurs être obtenu en faisant agir l'actinomycine directement sur les blastulas. Ces résultats indiquent que les stades ultérieurs du développement, c'est-à-dire la gastrulation et la différenciation des pluteus, sont liés à l'activité du noyau, et plus précisément aux réactions de synthèses inhibées par l'actinomycine. Or cet agent inhibe les synthèses d'acide ribonucléique gouvernées par l'acide désoxyribonucléique et notamment la formation des « messagers » qui assurent le transfert de l'information génétique aux ribosomes où sont élaborées les protéines spécifiques. L'inhibition de la différenciation par l'actinomycine indique donc la relation de dépendance existant entre la différenciation embryonnaire et les synthèses nucléaires d'acide ribonucléiques. L'actinomycine n'exerçant aucun effet animalisant ou végétalisant, il semble ainsi que son action inhibitrice porte à la fois sur la différenciation des structures entomésodermiques et ecto-

dermiques. Cependant, en examinant les effets de faibles concentrations d'actinomycine sur des larves traitées par des agents animalisants ou végétalisants, on observe que l'actinomycine favorise la végétalisation alors qu'elle diminue l'expression de l'animalisation. Ces observations suggèrent l'existence de différences dans l'état de dépendance des processus de différenciation des structures ectodermiques d'une part, et entomésodermiques, d'autre part, vis-à-vis de l'activité du noyau.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) E. Reich, R. M. Franklin, A. J. Shatkin et E. L. Tatum, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 1238.

(2) J. M. Kirk, *Biochem. Biophys. Acta*, 42, 1960, p. 167.

(3) G. P. Wheeler et L. L. Bennett Jr., *Biochem. Pharm.*, 11, 1962, p. 353.

(4) W. Kersten, H. Kersten et H. M. Rauen, *Nature*, 187, 1960, p. 60.

(5) P. R. Gross et G. Cousineau, *Fed. Proceed.*, 22, n° 2, part 1, 1963, p. 178.

(*Faculté des Sciences de Paris*
et *Station zoologique, Villefranche-sur-Mer, Alpes-Maritimes.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Transformation du sulfate d'androstane 3α-yl 17-one en sulfate d'androstane 3 α-yl 17 α-ol en présence de coupes de foie de lapin. Description de la technique utilisée.* Note (*) de M[lles] **Odette Crépy**, **Brigitte Lachèse** et M. **Max-F. Jayle**, présentée par M. Robert Courrier.

Après incubation de sulfate d'androstane 3α-yl, 17-one dans un milieu de Ringer-Krebs à pH 7,4, en présence de coupes de foie de lapin, le sulfate d'androstane 3α-yl 17α-ol a été isolé et caractérisé.

Au cours d'une étude sur les transformations métaboliques subies au niveau de la cellule hépatique par les stéroïdes conjugués, nous avons dans une première série d'expériences, incubé du sulfate d'androstérone avec des coupes de foie de lapin et mis au point une méthode d'extraction, de séparation et de purification des différents sulfates retrouvés après incubation.

Schneider en 1948 [1] avait mis en évidence dans des conditions analogues la formation d'androstane 3 α, 17 α-diol à partir de l'androstérone; nous avons constaté de même, la transformation, avec un bon rendement, du sulfate d'androstérone en sulfate d'androstane 3 α-yl 17 α-ol.

Technique. — 1° *Incubation.* — Dans un milieu de Ringer-Krebs à pH 7,4 contenant 1 mg % de sulfate d'androstérone en solution, on ajoute pour 100 ml, une centaine de coupes de foie de lapin prélevé immédiatement après la mort de l'animal. Un témoin ne contenant pas de stéroïde est préparé de la même façon.

Les béchers contenant le milieu de Ringer sont placés à 38° pendant 3 h dans un incubateur à agitation Dubnoff. Ils sont ensuite refroidis rapidement et le sulfate d'androstérone est ajouté au témoin qui sera traité séparément. La solution est décantée, les coupes sont lavées deux fois avec le liquide de Ringer et séparées par centrifugation.

2° *Extraction des stéroïdes conjugués et purification des extraits.* — A. La solution est extraite à trois reprises par du *n*-butanol, dans de petites allonges cylindriques placées sur un appareil rotatif.

Les extraits butyliques lavés par 1/30 de volume de HCl N/10 et 1/50 de volume d'eau distillée sont concentrés et additionnés d'un demi-volume d'hexane. Ils sont extraits par 1 vol et 2 × 1/2 vol de NH_4OH N/100. La phase aqueuse contenant les sulfates est évaporée à sec et reprise par 10 ml d'éthanol.

B. Les coupes sont épuisées à trois reprises par du méthanol chaud. Les extraits méthanoliques sont placés une nuit à — 20°, filtrés à froid sur papier Whatman pour éliminer les lipides précipités et évaporés à sec. Le résidu est dissous dans 50 ml de butanol; on y ajoute 25 ml d'hexane, le mélange est lavé par 40 ml de HCl N/200 et extrait comme précédem-

ment par NH_4OH N/100. Les solutions ammoniacales sont évaporées à sec et reprises par 10 ml d'éthanol.

C. Un dosage d'ester-sulfate par le réactif au bleu de méthylène [2] permet d'évaluer le pourcentage de sulfates récupérés dans la solution aqueuse A et dans les extraits B.

3° *Chromatographie sur papier.* — A. Les stéroïdes conjugués sont chromatographiés en totalité dans le système acétate de butyle/toluène/méthanol/eau (60/30/45/45) (modification du système de Pasqualini) [4]. Après révélation d'une partie aliquote par le bleu de méthylène [3], on constate dans tous les extraits sauf le témoin, la présence d'un deuxième sulfate plus polaire que le sulfate d'androstérone. Les zones correspondant aux deux sulfates sont éluées par du méthanol à 80 %. Les éluats sont évaporés à sec, repris par 10 ml d'éthanol et dosés en ester-sulfates [2].

B. Après solvolyse des extraits dans l'acétate d'éthyle selon une modification du procédé de Burstein et Lieberman [5], les stéroïdes libérés sont chromatographiés en ligroïne/propylèneglycol et révélés par la réaction de Zimmermann pour la caractérisation de l'androstérone non transformée, et dans les trois systèmes suivants pour le stéroïde plus polaire : hexane/benzène (1/1)/propylèneglycol [6] ligroïne/propylèneglycol [7] isooctane toluène méthanol/eau (225/275/400/100) [8].

La détection du stéroïde est faite par l'acide phosphomolybdique et le trichlorure d'antimoine en milieu acétique.

Le stéroïde plus polaire est acétylé et chromatographié en ligroïne propylèneglycol.

Résultats. — 1° Le pourcentage de récupération de la totalité des sulfates après incubation, extraction et purification des extraits est en moyenne de 90 (82 à 100; huit expériences). Compte tenu des pertes possibles au cours des opérations diverses, on peut conclure qu'il n'y a pas d'hydrolyse des sulfates pendant l'incubation, ce qui est confirmé par l'absence de stéroïdes libres dans les fractions butanol/hexane.

	R_T androstane 3α, 17β-diol.		
	Système 1.	Système 2.	Système 3.
Androsta 5-ène 3β, 17β-diol	0,7	0,5	0,3
Androstane 3α, 17β-diol	1	1	1
Androstane 3α, 17α-diol	1,15	1,7	1,4
Stéroïde X	1,15	1,7	1,4

Système 1 : isooctane/toluène/méthanol/eau (225/275/400/100) [8].
» 2 : hexane/benzène (1/1) propylèneglycol [6].
» 3 : ligroïne/propylèneglycol [7].

2° La transformation du sulfate d'androstérone en sulfate plus polaire est de 45 % en moyenne. Elle atteint 60 à 80 % pour les extraits méthanoliques provenant des coupes, mais la majorité des sulfates se trouve en solution dans le liquide de Ringer.

Avec les homogénats, le pourcentage de transformation diminue de moitié. Après solvolyse et chromatographie dans trois systèmes solvants différents (tableau), le stéroïde plus polaire provenant des extraits s'est révélé différent de l'androstane 3 α, 17 β-diol et en tous points identique à l'androstane 3 α, 20 α-diol de référence qui nous a par la suite été adressé par le Professeur Klyne. Sa courbe d'absorption dans l'acide sulfurique a également confirmé ce fait. Il en est de même pour la chromatographie sur papier du dérivé diacétylé.

Conclusion. — On peut en conclure que les coupes de foie de lapin réalisent avec un bon rendement la réduction du sulfate d'androstérone sans addition de cofacteurs ou de glucose au milieu. L'hydroxyle fixé sur le carbone 17 est, comme l'avait montré Schneider, exclusivement en position α. Cette méthode peut s'appliquer à d'autres sulfates de stéroïdes (recherches en cours). On peut aussi suggérer son utilisation pour la préparation de 17 α-hydroxystéroïdes et de leurs 3 α-yl sulfates, dont la synthèse est délicate.

(*) Séance du 8 juillet 1963.

(1) J. Schneider et H. L. Mason, *J. Biol. Chem.*, 175, 1948, p. 231.
(2) O. Crépy et F. Rulleau-Meslin, *Rev. franç. d'Études chim. et biol.*, 5, 1960, p. 283
(3) O. Crépy et O. Judas, *Rev. franç. d'Études chim. et biol.*, 5, 1960, p. 284.
(4) J.-R. Pasqualini, R. Zelnick et M.-F. Jayle, *Experientia*, 17, 1960, p. 317.
(5) S. Burstein et S. Lieberman, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 331.
(6) A. Zaffaroni, *Recent Progr. in Hormon. Research*, 8, 1953, p. 51.
(7) K. Savard, *J. Biol. Chem.*, 202, 1953, p. 457.
(8) W. R. Eberlein et A. M. Bongiovanni, *J. Clin. Endocrinol. Métab.*, 18, 1958, p. 300.

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude du fonctionnement du conduit génital de la Poule* (Gallus domesticus) *au moyen de fistules de l'oviducte.* Note (*) de M. **Émile Brard**, présentée par M. Robert Courrier.

L'emploi, chez la Poule, de fistules permanentes de l'oviducte a permis d'analyser le fonctionnement du conduit génital en liaison avec le cycle ovarien. Cette technique a montré que l'oviducte était déjà perméable au transit d'un corps étranger alors que les sécrétions glandulaires de cet organe n'étaient pas encore établies. Elle a dissocié, en outre, le mécanisme de la formation de l'albumine et de la membrane coquillière de celui de la coquille.

Les recherches que nous avions entreprises sur les rapports endocriniens entre l'ovaire et le conduit génital, et qui avaient fait l'objet d'une partie de notre thèse (¹), nous avaient conduit à envisager la mise au point d'une technique de fistulation de l'oviducte chez la Poule (*Gallus domesticus*).

Simultanément, et pour la première fois dans la littérature, Wentworth (²) réalisait cette opération chez le même animal. Publiant en 1960 une très courte Note à ce sujet il rapportait, dans un résumé de quelques lignes, avoir obtenu des œufs assez petits (18 à 20 g), mais d'apparence normale, avec formation d'albumine, de membrane coquillière et de coquille. En particulier, il présentait un animal ayant pondu par neuf fois des œufs lorsque des objets étrangers avaient été introduits dans l'oviducte.

Notre méthode, sensiblement différente de celle appliquée par cet auteur, nous a permis d'avoir des sujets « pondant » régulièrement pendant plusieurs semaines, ou même parfois plusieurs mois, et présentant un cycle génital caractérisé par l'alternance de périodes d'activité sexuelle et de repos (mue).

Chez les animaux que nous opérons le conduit génital est sectionné à l'endroit où la première partie de l'oviducte, l'infundibulum, se prolonge par le magnum, tube long, large et sinueux, qui sécrète l'albumine de l'œuf. Le conduit génital est ensuite fixé directement à la peau et, bien que s'ouvrant d'une manière permanente à l'extérieur, il ne nécessite pas de fermeture particulière ou de précaution aseptique quelconque.

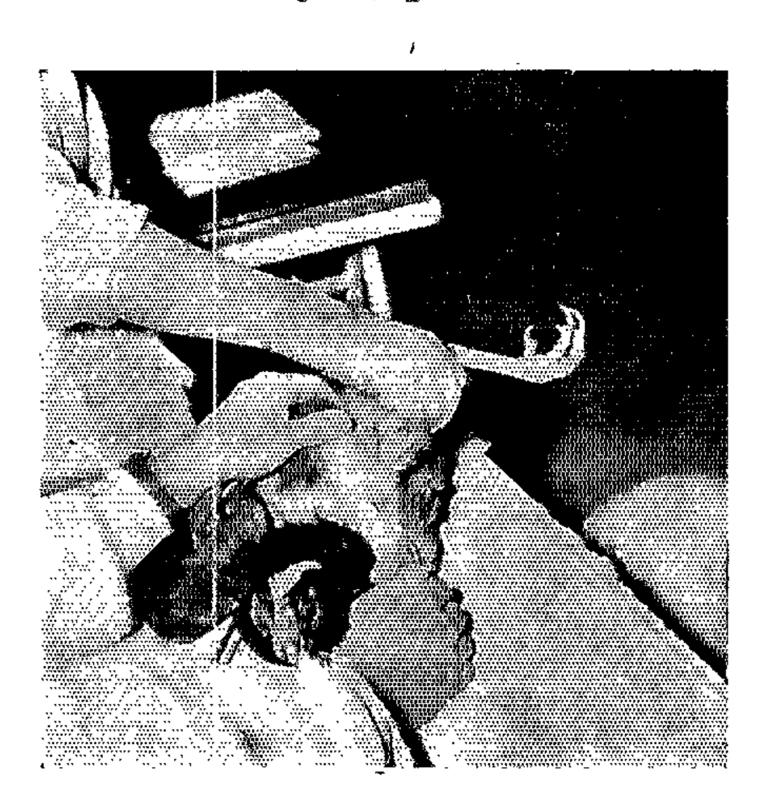
L'introduction d'un corps étranger (boule de paraffine, de gélose ou de plastique, billes diverses, sphère métallique creuse, etc.) dans la fistule, nous a permis d'observer les premiers résultats suivants :

1° Lorsque l'ovaire de l'animal est au repos le corps étranger reste immobile dans le conduit génital et n'est pas expulsé dans les jours qui suivent son introduction;

2° Lorsque l'ovaire est en début ou en fin d'activité le corps étranger transite dans l'oviducte et est expulsé de quelques heures à un jour ou deux après son introduction. Toutefois, dans tous les cas, il n'y a pas formation des constituants normaux de l'œuf (albumine, membrane coquillière, coquille);

3° Lorsque l'ovaire est fonctionnel — ce qu'on vérifie en constatant par la palpation du doigt, profondément enfoncé dans la fistule à l'intérieur du conduit génital, la présence de gros follicules matures —, l'introduction dans l'oviducte d'un corps étranger détermine toujours, autour de ce dernier, la sécrétion d'albumine en quantité plus ou moins abondante.

Ces résultats montrent que, dans un oviducte hormoniquement préparé par l'ovaire, la sécrétion d'albumine se produit sous la seule influence d'une stimulation d'ordre mécanique. Ils vérifient ainsi ce que Pearl et Curtiss ([3]) avaient observé, dès 1914, par une autre technique.



Il semble bien en être de même pour la formation de la membrane coquillière, car, sauf dans quelques cas douteux, nous en avons toujours observé la sécrétion en même temps que celle de l'albumine. On peut par contre affirmer, dès maintenant, que la formation de la coquille elle-même ne répond pas au même phénomène. Contrairement à ce qui se passe pour les autres constituants de l'œuf il n'y a pas automatiquement sécrétion de calcaire; la présence d'une coquille dépend du jour du clutch et, dans un même jour, de l'heure d'introduction du corps étranger dans la fistule. La calcification semble liée à un équilibre donné des hormones ovariennes, c'est-à-dire, en fait, au cycle endocrinien de cet organe.

La nature des corps étrangers ne paraît pas non plus, dans ce mécanisme, devoir être mise en cause, tout au moins dans la limite de ceux que nous avons utilisés (billes de terre ou de verre, boules de plastique ou de paraffine, sphère de gélose, jaune de Pigeon ou de Caille). La durée du séjour de l'ovule artificiel dans l'utérus ne paraît pas davantage intervenir ici en tant que facteur déterminant. Dans certains cas des œufs, déjà entourés d'une coquille assez épaisse, ont été pondus quelques heures seulement après leur pénétration dans l'utérus; dans d'autres cas, au contraire, l'expulsion du corps étranger ne s'est produite que plus de 12 h, 18 h et parfois même 24 h après son entrée dans l'utérus sans qu'il y ait eu, cependant, le moindre dépôt de calcaire sur la membrane coquillière.

....

Cette technique permet ainsi de dissocier les mécanismes qui président à la formation des différents constituants de l'œuf. Elle peut servir d'introduction à une étude plus approfondie des conditions physiologiques qui sont à l'origine du dépôt de calcaire au niveau de la muqueuse utérine.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

([1]) É. Brard, *J. Physiol.*, 53, 1961, p. 1-105.

([2]) B. C. Wentworth, *Poultry Science*, 39, n° 3, 1960, p. 782-784.

([3]) R. Pearl et M. R. Curtiss, *J. exp. Zool.*, 17, 1914, p. 395-424.

(*Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Un cas nouveau d'adaptation chromatique physiologique chez* Crangon crangon (*Crustacé Décapode*) : *l'effet réciproque.* Note (*) de Mlle **Colette Chassard**, présentée par M. Maurice Fontaine.

L'étude de l'adaptation chromatique chez *Crangon* montre qu'à l'action respective de facteurs internes s'ajoute celle de « l'effet réciproque », facteur externe résultant directement du groupement des animaux entre eux.

Il est généralement admis que les réactions chromatiques de *Crangon crangon* (Linné) se traduisent par un éclaircissement du corps sur fond blanc et par un assombrissement sur fond noir; cependant, trop souvent, les résultats obtenus sont peu en accord avec cette règle. L'explication peut en être donnée par la prise en considération de plusieurs facteurs dont la simultanéité d'action et l'importance relative déterminent le résultat final. Ces facteurs sont de deux ordres, intrinsèque d'une part, externe à l'individu d'autre part, et résultant directement du groupement de plusieurs individus.

1. Facteurs intrinsèques. — J'ai déjà montré le rôle de ces facteurs dans l'adaptation chromatique chez d'autres Décapodes *Natantia* [*Leander squilla* ([1]), *Leander serratus* et *Athanas nitescens* ([2])], et les expériences faites sur *Crangon* confirment ces résultats :

a. le stade du cycle d'intermue (*pl.* I, *fig.* 1 et 2) : la migration des pigments lors de l'adaptation chromatique au fond, présente un maximum à certains stades (stade C par exemple) et un minimum à d'autres (stade D 2″ par exemple);

b. le sexe (*pl.* I, *fig.* 2, 3 et 4) : les réactions chromatiques se manifestent avec une intensité variable selon le sexe et l'état physiologique des animaux : chez les mâles les mouvements pigmentaires sont les plus marqués (concentration à peu près totale du pigment noir et étalement du pigment blanc, par adaptation au fond blanc); ils sont plus faibles chez les femelles et plus réduits encore chez les femelles ovigères qui présentent une adaptation au fond blanc très imparfaite.

2. Facteur externe résultant de « l'effet réciproque ». — Lorsque plusieurs *Crangon* sont mis ensemble sur un fond blanc, l'adaptation chromatique ne se fait plus en fonction du fond mais en fonction de la couleur des autres animaux. Ainsi, dix *Crangon* préalablement adaptés à un fond noir et par conséquent sombres sont mis en présence sur fond blanc : pendant les trois jours de l'expérience, tous restent sombres et un individu blanc, incorporé à ce groupe noir, s'assombrit aussitôt. En effet, les *Crangon* subissent et exercent à la fois une interaction chromatique mutuelle les uns sur les autres, interaction que je propose d'appeler « effet réciproque ». Chaque unité du groupe, au lieu de réagir en fonction de la couleur du fond, se maintient ou s'adapte en fonction de celle de l'ensemble; dans

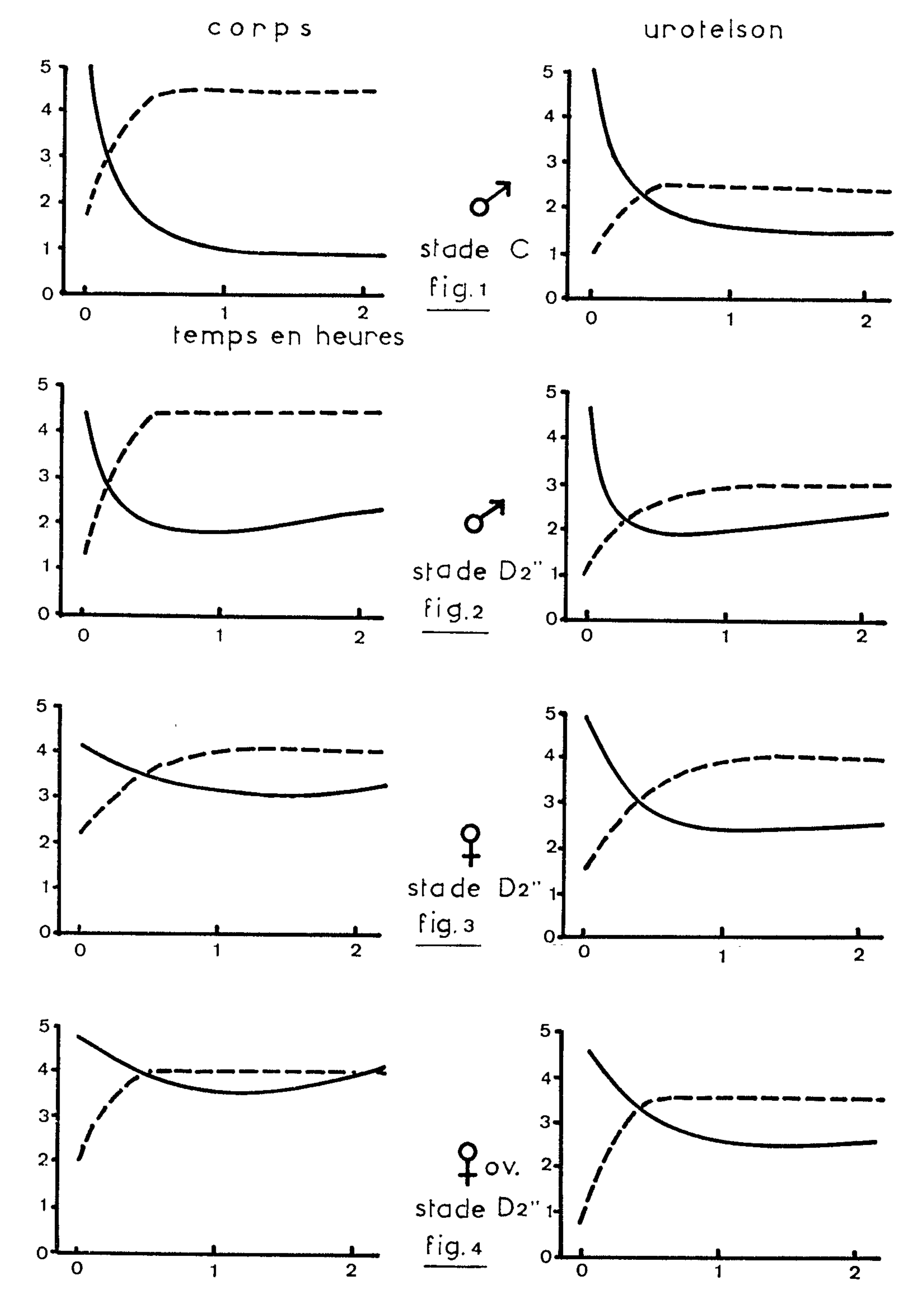


Planche I. — Adaptation chromatique au fond blanc chez *Crangon crangon* variable suivant le stade du cycle d'intermue (cf. *fig.* 1 et 2) et suivant le sexe (cf. *fig.* 2, 3 et 4). En ordonnée, échelle d'étalement des chromatophores. Traits continus : pigment noir; traits discontinus : pigment blanc.

ce cas, la réaction du groupe est exactement opposée à celle de chaque individu qui, mis seul sur fond blanc, s'éclaircit rapidement.

Lorsque deux *Crangon* seulement, l'un noir, l'autre blanc sont mis en présence sur fond blanc, deux réactions sont possibles : le noir blanchit ou bien le blanc noircit et la réaction chromatique finale se traduit par deux animaux de même teinte. Le sens de la réaction est déterminé par l'état physiologique respectif de chacun d'eux, état conditionné par la combinaison des deux facteurs précités : stade d'intermue et sexe; d'une façon générale, c'est l'animal le plus éloigné de la mue qui réagit le premier et s'adapte à l'autre; de plus à un même stade d'intermue un mâle s'éclaircit plus qu'une femelle (*pl.* I, *fig.* 2, 3 et 4).

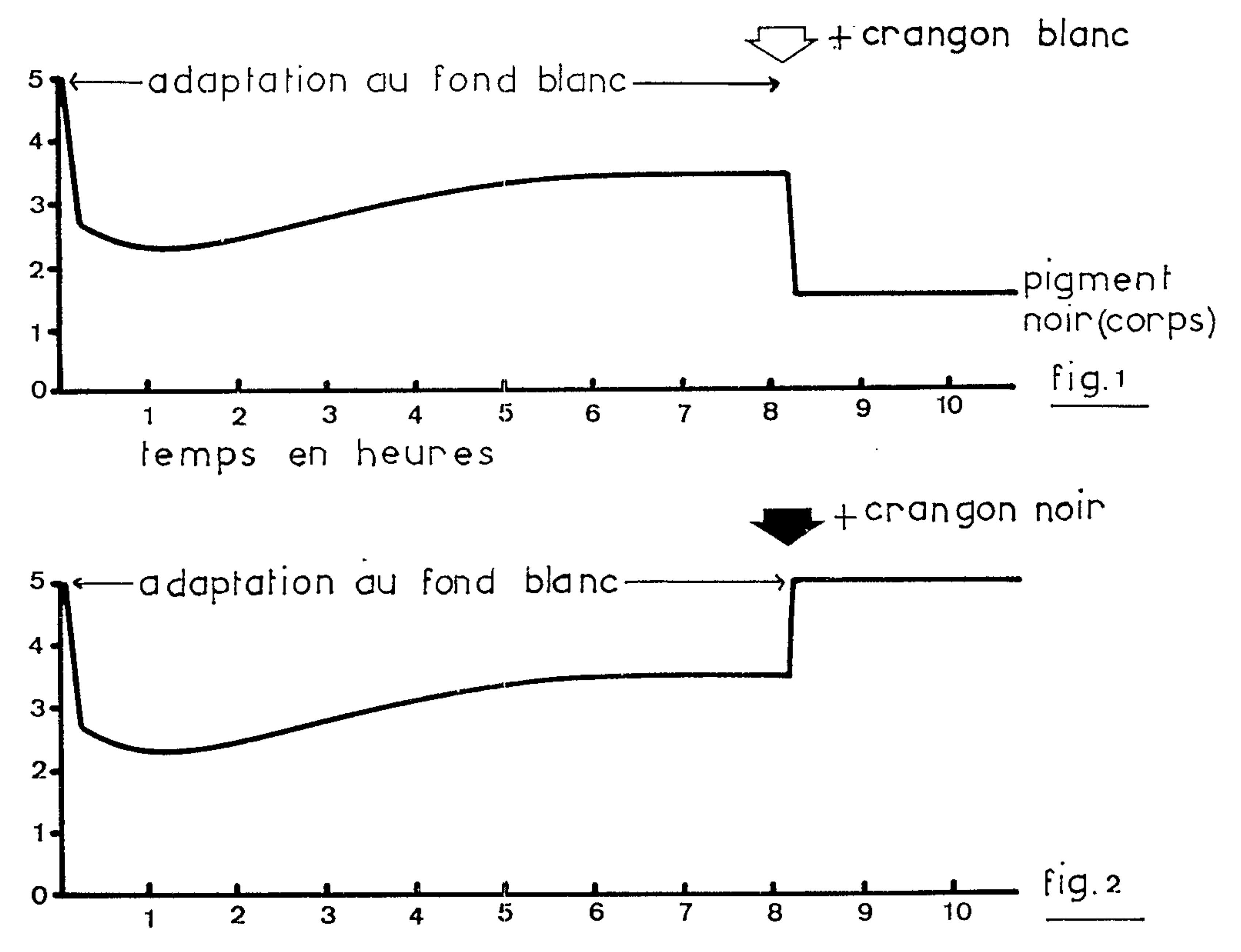


Planche II. — Effet chromatique réciproque entre deux *Crangon crangon* sur fond blanc. Fig. 1 : un *Crangon* adapté à un fond blanc depuis plusieurs heures subit une concentration plus marquée de son pigment noir lorsqu'il est mis en présence d'un *Crangon* blanc. Fig. 2 : un *Crangon* adapté à un fond blanc depuis plusieurs heures subit un étalement rapide de son pigment noir lorsqu'il est mis en présence d'un *Crangon* noir.

L'étude des courbes d'étalement des chromatophores montre que, dans cet effet réciproque, ce sont principalement les pigments blanc et noir qui sont affectés et que la migration de ceux-ci en fonction du temps est très rapide, plus rapide que dans l'adaptation au fond. Le noircissement d'un *Crangon* blanc sur fond blanc par addition d'un inducteur noir est presque immédiat (*pl.* II, *fig.* 2). D'autre part, la migration des pigments est

plus complète; en effet, un *Crangon* adapté à un fond blanc depuis plusieurs heures subit une concentration encore plus marquée de son pigment noir lorsqu'il est mis en présence d'un *Crangon* blanc (*pl.* II, *fig.* 1) : l'effet chromatique de l'inducteur est plus puissant que l'effet du fond. Il faut noter aussi la persistance marquée de l'effet excitateur après le retrait de l'inducteur.

L'adaptation chromatique par effet réciproque ne se produit pas lorsque les animaux ont subi l'ablation des pédoncules oculaires ou le vernissage des yeux mais elle persiste lorsqu'ils sont simplement séparés par une paroi de verre : il s'agit donc bien d'une excitation visuelle. Les animaux réagissent de même façon à la présentation de leurres colorés. Sur fond noir, le phénomène d'effet réciproque ne semble pas se produire.

Conclusion. — On serait tenté d'utiliser ici les termes « d'effet de groupe » définis par Grassé et Chauvin ([3]), termes qui s'appliquent « aux effets d'une densité de population faible ou modérée sur les individus qui la composent »; de plus, « l'effet de groupe proprement dit est lié à la réception par l'individu de certains stimuli qui émanent de ses semblables » ([4]). Ces faits bien connus chez les Insectes n'ont jamais été mentionnés chez les Crustacés. Nous sommes ici en présence d'une réceptivité sélective qui permet d'expliquer les réactions chromatiques soudaines si fréquentes chez *Crangon*. Le phénomène d'effet réciproque correspondrait à la manifestation la plus simple d'un effet de groupe en impliquant uniquement un stimulus visuel; il exprime une extrême sensibilité optique et intraspécifique chez *Crangon crangon*.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

([1]) C. Chassard, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1039.
([2]) C. Chassard, *Cah. Biol. Mar.*, 1, 1960, p. 453.
([3]) R. Chauvin, *Rev. Zool. Agric. et Appl.*, 1957, p. 43.
([4]) P. P. Grassé, *Experientia*, 2, 1946, p. 77.

(*Station biologique de Roscoff*
et *Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Relations entre équipement enzymatique, teneur en glycogène et état endocrine dans le foie fœtal du Rat* (1). Note (*) de MM. **Robert Jacquot** et **Norman Kretchmer**, présentée par M. Robert Courrier.

Depuis Cl. Bernard (2) on sait que le fœtus de Mammifère accumule du glycogène dans son foie en fin de gestation, à partir d'un stade défini, caractéristique de l'espèce considérée. Par exemple, le foie fœtal du Rat s'enrichit considérablement en glycogène entre le 18e et le 21e jour *post coitum* (*p. c.*) (3). Des études antérieures ont montré que dans deux espèces (Lapin, Rat) cette accumulation de glycogène est sous contrôle endocrinien [(3), (4), (5)]. Pour n'envisager que le cas du Rat, le foie des embryons privés précocement de corticoïdes, maternels et fœtaux, ne s'enrichit pas en glycogène (3).

Il a semblé intéressant de rechercher s'il existe des corrélations entre l'équipement enzymatique du foie et sa teneur en glycogène, à la fois chez les fœtus normaux et chez les fœtus privés de corticoïdes.

Méthodes. — La technique employée pour priver des fœtus de corticoïdes a été décrite précédemment (3); elle comporte la surrénalectomie de la mère à 14 jours *p. c.* (car, au moins en fin de gestation, les corticoïdes maternels traversent le placenta), et l'hypophysectomie du fœtus à 17 ou 18 jours *p. c.* par décapitation *in utero* (mettant au repos les surrénales fœtales). Les embryons intacts servent de témoins.

Quatre enzymes hépatiques ont été étudiées : glucose-6-phosphate-déshydrogénase (G-6-PDH), uridine-diphosphoglucose-glycogène-transglucosylase (UDPG-T), phosphoglucomutase (PGM), et glucose-6-phosphatase (G-6-Pase). Leurs activités *in vitro* furent mesurées dans les foies d'embryons témoins âgés de 17 à 21 jours et d'embryons décapités à 17 ou 18 jours *p. c.*, et âgés de 20 ou 21 jours, les mères étant surrénalectomisées.

Les techniques utilisées sont essentiellement celles de Kornberg et Horecker (6) pour G-6-PDH, de Leloir et coll. [(7), (8)] pour UDPG-T, de Najjar (9) pour PGM et de Cori et Schulman (10) pour G-6-Pase.

Résultats. — Les valeurs figurant dans le tableau I sont rapportées au gramme de foie frais, mais on a vérifié qu'un autre mode d'expression (par exemple par milligramme de protéines) ne modifie pas la signification des résultats.

Embryons témoins. — Deux enzymes étudiées (PGM et UDPG-T) ont une activité croissant rapidement dans les derniers jours de la gestation. Le parallélisme entre l'évolution de l'activité UDPG-T et celle de la teneur en glycogène hépatique est très frappant. G-6-PDH présente, au contraire,

une diminution nette de son activité entre 17 et 21 jours *p. c.* Enfin, l'activité de la G-6-Pase ne devient importante que juste avant la naissance, à un moment où la charge en glycogène est déjà réalisée.

TABLEAU I.

Teneurs en glycogène et activités enzymatiques par gramme de foie au cours des cinq derniers jours de la gestation chez le fœtus de Rat (mère surrénalectomisée). Influence de la décapitation in utero. (D, décapités; T, témoins.)

Jours p. c.	Glycogène (mg/g).		UDPG-T (μM pyruvate/10 mn)		PGM (DO à 340 mμ/mn)		G-6-PDH (DO à 340 mμ/mn)		G-6-Pase (μM Pi/30 mn)	
	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.	D.	T.
17...	–	3 ± 2	–	12 ± 2	–	70 ± 18	–	26 ± 4	–	–
18...	–	5 ± 3	–	19 ± 4	–	130 ± 15	–	20 ± 3	–	11 ±
19...	–	20 ± 5	–	33 ± 4	–	200 ± 20	–	17 ± 3	–	15 ±
20...	3 ± 4	54 ± 14	16 ± 9	43 ± 8	176 ± 18	240 ± 20	21,7 ± 4	15 ± 2,5	27 ± 17	33 ± 1
21...	10 ± 7	72 ± 16	22 ± 5	45 ± 5	202 ± 20	260 ± 25	23,3 ± 2	12 ± 1,8	35 ± 17	120 ± 2

Embryons décapités. — Chez ces fœtus, les activités à 20 et 21 jours *p. c.*, de PGM et UDPG-T sont inférieures à celles observées chez les témoins de même âge. Le fait est particulièrement net pour UDPG-T dont l'activité est aussi faible à 21 jours qu'à 18 jours (au moment de la décapitation). Au contraire, l'activité de G-6-PDH est supérieure à celle trouvée chez les témoins et tend à rejoindre les valeurs des stades précédant la décapitation. Enfin, l'activité de G-Pase reste très basse et ne montre aucune augmentation à 21 jours *p. c.*

DISCUSSION. — Il semble logique d'attribuer, au moins en partie, l'accumulation de glycogène dans le foie des fœtus témoins à la croissance rapide des activités de PGM et UDPG-T. Le fait que, concurremment, l'activité de G-6-PDH diminue, ne peut que renforcer l'utilisation préférentielle du glucose-6-phosphate pour la synthèse du glycogène. L'étude du foie des décapités confirme cette hypothèse puisque, chez ces fœtus, les enzymes « synthétisants » ont une activité faible alors que l'activité de G-6-PDH reste élevée.

Par ailleurs, on sait que le glycogène hépatique est rapidement mobilisé dans les premières heures de vie extra-utérine. La brusque apparition d'une importante activité G-6-Pasique à 21 jours est manifestement liée à ce phénomène. Il est curieux de noter l'absence d'activité G-6-Pasique chez les décapités qui, précisément, n'ont pas de glycogène hépatique (enzyme induite ?).

CONCLUSION. — Cette étude, quoique fragmentaire, fournit une indication sur la nature de la différenciation qui amène la cellule hépatique fœtale à synthétiser et à stocker du glycogène. Pour autant qu'on puisse tirer des conclusions physiologiques de mesures d'activités enzymatiques *in vitro*, il semble que l'utilisation du glucose-6-phosphate par la voie des pentoses (fourniture de TPNH, synthèse de lipides et protides) diminue au moment précis où les enzymes synthétisant le glycogène acquièrent une

forte activité. Tout se passe comme si ce changement de métabolisme était supprimé chez les embryons décapités. Or il est certain que l'absence de glycogène hépatique chez ces embryons a pour origine une déficience endocrine. En conséquence, le foie du fœtus de Rat semble constituer un matériel favorable à l'étude des relations entre hormones et différenciation cellulaire chez les Mammifères.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) Ces recherches, effectuées en majeure partie au laboratoire du Professeur N. Kretchmer, feront l'objet d'un Mémoire ultérieur plus détaillé.

(2) CL. BERNARD, *Comptes rendus*, 48, 1859, p. 673.
(3) R. JACQUOT, *J. Physiol.*, 51, 1959, p. 655.
(4) A. JOST et R. JACQUOT, *Ann. Endocrinol.*, 16, 1955, p. 849.
(5) A. JOST, *Harvey Lectures*, 55, 1961, p. 201.
(6) A. KORNBERG et B. L. HORECKER, in *Methods in Enzymology*, Academic Press, New-York, 1, 1955, p. 323.
(7) E. CABIB et L. F. LELOIR, *J. Biol. Chem.*, 231, 1958, p. 259.
(8) L. F. LELOIR et S. H. GOLDEMBERG, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 919.
(9) V. A. NAJJAR, in *Methods in Enzymology*, Academic Press, New-York, 1, 1955, p. 294.
(10) G. T. CORI et J. L. SCHULMAN, *Pediatrics*, 14, 1954, p. 646.

(*Laboratoire de Physiologie comparée,*
Faculté des Sciences de Paris et *Department of Pediatrics,*
Stanford University, Californie.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Analyse segmentaire du comportement de ponte chez le Poliste* (P. gallicus *L.* P. nimpha *Christ. Hyménoptères Vespides*). Note (*) de M. **Édouard-Philippe Deleurance**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La chronologie des événements qui caractérise la phase normale de ponte chez la Guêpe comprend une activité initiale de mobilité, suivie d'une inspection des cellules (*Ipl*), puis d'essais de ponte (*Ess Po*) précédant la ponte (*Po*) et enfin d'une inspection par palpations antennaires de l'œuf (*Ipa*ω).

L'essai de ponte, qui nous intéressera surtout ici, diffère de la ponte en ce que la femelle plonge son abdomen dans l'alvéole sans s'immobiliser. On observe en outre que l'*Ess Po* n'est généralement pas suivi de *Po* : ce phénomène s'exagère chez les Guêpes peu fécondes ou bien âgées, où la multiplication des essais de ponte, avant que l'Insecte ne se décide à pondre, devient la règle. Au contraire, l'immobilisation en posture de ponte reste en étroite corrélation avec l'émission d'un œuf.

Une analyse expérimentale, en collaboration avec J. Gervet, a dégagé les points suivants :

L'*Ess Po* est une réponse spécifiquement liée à la perception, dans le milieu externe, d'un *stimulus significatif*. Les organes récepteurs responsables sont portés par les antennes, car leur destruction par des solutions de potasse supprime la réaction.

Des ovariectomies partielles — intéressant la région apicale de l'ovaire — montrent que les *Ess Po* persistent jusqu'à la ponte du dernier œuf. Ils cessent alors définitivement.

L'interruption des connexions du ganglion génital avec le cerveau, par section de la chaîne nerveuse abdominale, ne supprime par l'*Ess Po*; au contraire, il l'exalte. Si l'opération intéresse la partie proximale de la chaîne, la paralysie de l'abdomen empêche l'émission des œufs et l'*Ess Po*, esquissé, devient à peine perceptible. Dans la région distale, par contre, la ponte reste possible et l'essai de ponte est normal, à cela près toutefois que la Guêpe se trompe souvent de cellule. On note quatre faits majeurs :

1° La femelle ne s'immobilise plus en posture de ponte (*Po*) : le déroulement de la phase de ponte est amputé de tout ce qui suit l'*Ess Po*, *Ipa*ω compris.

2° L'émission de l'œuf devient spontanée et autonome : l'œuf est pondu sans discrimination.

3° La coordination entre *Ess Po* et *Po* disparaît. On remarque aussi des déficiences dans la coordination des activités qui règlent le cheminement et la sortie de l'œuf.

4° Lorsque — conséquence du trouble apporté par l'opération — les œufs ne peuvent plus être pondus, ils dégénèrent à la base des ovarioles. Cette dégénérescence progresse vers le germarium et il arrive un moment

où l'ovaire ne contient plus que des ovocytes jeunes. Or les *Ess Po persistent*, inaltérés, alors que, on l'a vu précédemment, chez la Guêpe ovariectomisée les essais de ponte *cessent* en conjonction avec la ponte du dernier œuf.

Les conclusions de cette analyse tendent à montrer que l'*Ess Po* résulte d'une stimulation significaive, perçue par des organes sensoriels situés sur les antennes, par une femelle « mise en charge » sous l'action de facteurs internes ne dépendant pas directement du ganglion génital et sans doute étrangers à l'ovaire. Le rôle immédiat de l'œuf se borne à lever une inhibition qui, chez la Guêpe, bloque normalement les essais de ponte.

Si cette interprétation est correcte, la Guêpe qui subit la double intervention chirurgicale — ovariectomie partielle plus section de la chaîne nerveuse abdominale en avant du ganglion génital — ne doit plus cesser ses *Ess Po* lorsque la portion restante de l'ovaire s'est vidée de ses œufs. Cette expérience, exécutée par A. Strambi, donna des résultats conformes aux prévisions. Une femelle de *P. nimpha*, ainsi opérée le 23 juillet 1963 a pondu son dernier œuf le 28, mais a continué ses *Ess Po* jusqu'à sa mort. La dissection confirma la vacuité des gaines ovariolaires.

Il est donc certain que l'essai de ponte, chez le Poliste, n'est pas induit par l'œuf. Il est probable qu'il en va de même pour l'activité des ovaires. La « mise en charge » de la Guêpe doit dépendre d'autres facteurs, peut être hormonaux. On est enfin tenté d'admettre que le manque de rigueur dans la succession des segments de comportements *Ess Po* et *Po*, dans le programme normal de la phase de ponte, résulte du rôle *indirect* de l'œuf dans le déclenchement de la première activité.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie, Comportement animal, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.*)

BIOLOGIE. — *Les mouvements du calcium dans l'œuf d'*Arbacia lixula *au moment de la fécondation* [1]. Note (*) de M. **Victor Nigon** et Mme **France Dô**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Depuis fort longtemps, l'attention a été attirée sur le rôle du calcium dans l'activation des œufs. Les mesures effectuées au sujet de l'influence qu'exerce la fécondation sur le transfert du calcium dans l'œuf d'Échinoderme ont fourni des résultats contradictoires [2]. L'une des observations les plus intéressantes [3] indique, lors de la fécondation, un accroissement du calcium ultra-filtrable qui passerait d'environ 16 à 27 % du calcium total de l'œuf. Mais elle repose sur des mesures entachées d'une forte variabilité, effectuées à l'aide de méthodes anciennes. Nous avons donc jugé utile de reprendre cette question par des méthodes modernes en les appliquant à l'œuf d'*Arbacia lixula* [4].

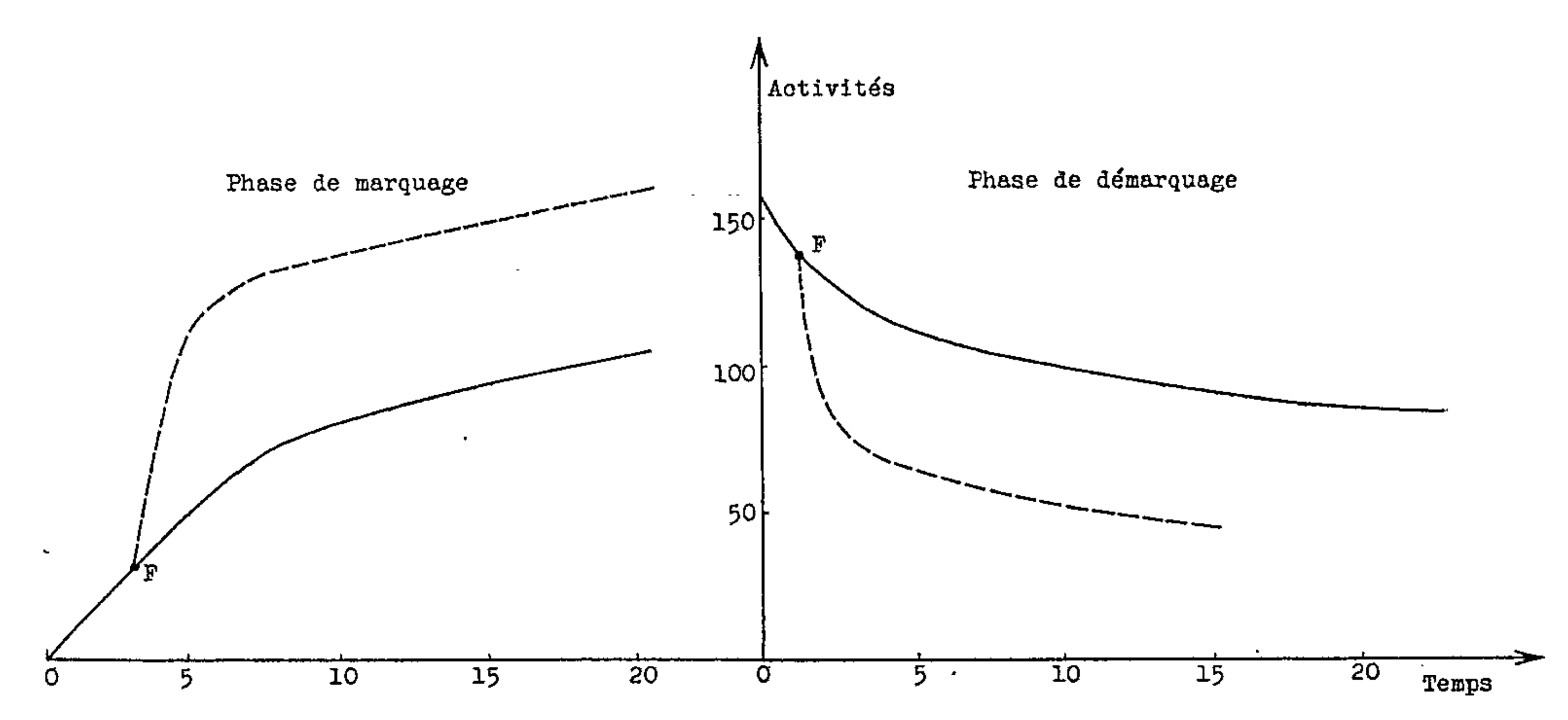
Dosage du calcium. — Les dosages ont été effectués sur des œufs dégangués, en suspension dans l'eau de mer selon une méthode établie par Rothschild et Barnes. [5]. Les œufs sont dénombrés à l'aide d'un compteur électronique « Coulter ». Leur volume moyen, mesuré au microscope, a été évalué à 268 μ^3. On trouve, par centrifugation dans des mélanges d'eau de mer et de solution de saccharose, que leur densité moyenne est de 1,094. Le dosage du calcium est effectué par complexométrie après incinération et précipitation du calcium par l'oxalate. L'eau de mer employée contient 0,431 g de calcium par litre. Compte tenu de l'ensemble des nombres obtenus, la teneur en calcium des ovocytes se monte à 0,253 mg par gramme d'ovocyte frais dégangué. La précision de cette mesure est estimée à $\pm$ 4 % et semble difficile à dépasser. On ne peut, en effet, séparer complètement les œufs de l'eau de mer sans les abîmer, ce qui impose soit un lavage par un milieu dépourvu de calcium, soit un dosage par différence avec les imprécisions qu'entraînent ces techniques. Nous avons trouvé que le poids sec de l'œuf dégangué représente 34,1 % du poids frais.

Emploi du ^{45}Ca. — La solution de $^{45}CaCl_2$ (Commissariat à l'Énergie atomique) est neutralisée par addition de soude et ramenée à une concentration saline correspondant à celle de l'eau de mer. De faibles volumes de solution radioactive sont ajoutés à l'eau de mer dans laquelle les œufs sont incubés à 9°C. Les prélèvements d'œufs sont soumis à quatre lavages successifs (durée : 30 mn) puis sont répartis sur des plaquettes de comptage et desséchés au four. Après avoir été pesés, ces prélèvements sont comptés dans un compteur à paroi mince et à courant gazeux. On suit ainsi l'accroissement de l'activité des œufs avec la durée d'incubation. Après 20 à 24 h d'incubation, le restant des œufs est soigneusement lavé, puis reporté dans un grand volume d'eau de mer. On suit alors la disparition de l'acti-

vité des œufs au cours du temps. Certains lots sont additionnés de sperme en cours d'expérience. La figure réunit l'ensemble des résultats obtenus dans une expérience.

Résultats sur les ovocytes vierges. — Une analyse graphique, conduite selon des procédés classiques ([6]), montre que les résultats expérimentaux peuvent s'exprimer sous la forme d'une somme de deux exponentielles. L'interprétation la plus simple conduit à identifier chacun des termes de cette somme à l'évolution d'un compartiment du calcium de l'œuf directement en relation avec le milieu extérieur et dont on peut évaluer les caractéristiques, dans le cadre de l'hypothèse émise. On trouve alors que :

— Un premier compartiment contient 3 à 4 % du calcium de l'ovocyte et se renouvelle en 2 à 3 h.



Évolution de la radioactivité des œufs (phase de charge et phase de décharge). En traits pleins, ovocytes vierges. En traits pointillés, œufs fécondés (F, instant de la fécondation). Activité en coup par minute et par milligramme de poids sec des œufs. Temps en heures.

— Un second compartiment représente 12 à 20 % du calcium de l'ovocyte et serait renouvelé en 200 h environ.

— La somme de ces deux compartiments laisse subsister une fraction, de l'ordre de 80 % du calcium ovocytaire, qui ne semble pas subir d'échange appréciable avec le milieu extérieur et qui constituerait donc un troisième compartiment.

Les effets de la fécondation. — Lorsque la fécondation est effectuée dans l'eau de mer radioactive, on constate que l'activité des œufs fécondés s'accroît plus vite que celle des témoins. Si la fécondation est faite dans la phase de décharge de l'expérience, les œufs fécondés perdent leur activité plus vite que ne le font les témoins. Ainsi, la fécondation détermine une augmentation des transferts de calcium dans l'œuf. Cette augmentation, qui semble s'opérer de façon symétrique en phase de charge ou

en phase de décharge, ne paraît pas correspondre à une variation notable de la quantité totale de calcium dans l'œuf. Dans le cadre de l'hypothèse précédemment émise, la mobilité accrue du calcium pourrait résulter d'un transfert de cet ion depuis le compartiment 2, lentement échangeable, vers le compartiment 1 rapidement échangeable; ce dernier contiendrait alors 5 à 6 % du calcium total.

Ainsi, la fécondation introduit, dans la cinétique du calcium ovulaire, une modification faible, difficilement décelable par l'emploi de méthodes chimiques et néanmoins indubitable.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) Ce travail a bénéficié d'une subvention du Commissariat à l'Énergie atomique (Contrat 4965/r).

(2) A. ORSTRÖM et M. ORSTRÖM, *Protoplasma*, 36, 1942, p. 475; A. MONROY-ODDO, *Experientia*, 2, 1946, p. 371; S. LINDVALL et A. CARSJÖ, *Exp. Cell. Res.*, 2, 1951, p. 491; S. H. RUDENBERG, *Exp. Cell. Res.*, 4, 1953, p. 116; S. C. HSIAO et H. BOROUGHS, *Biol. Bull.*, 114, 1958, p. 196; F. J. WIERCINSKI et C. E. WIERCINSKI, *Biol. Bull.*, 123, 1961, p. 517.

(3) D. MAZIA, *J. Cell. comp. Physiol.*, 10, 1937, p. 291.

(4) Une partie de ce travail a été accomplie dans les Stations de Villefranche-sur-Mer et de Tamaris-sur-Mer.

(5) Lord ROTHSCHILD et H. BARNES, *J. exp. Biol.*, 30, 1953, p. 534; F. DÔ, *Thèse*, Lyon, 1963 (sous presse).

(6) A. K. SOLOMON, *in* COMAR et BRONNER, *Mineral metabolism*, 1960.

(*Laboratoire de Zoologie expérimentale,*
Faculté des Sciences de Lyon.)

BIOLOGIE. — *Implantation de glandes de la mue de* Periplaneta americana *dans des sexués néoténiques de* Calotermes flavicollis *Fabr.* (*Insecte Isoptère*). Note (*) de M. **Daniel Lebrun**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

La société des Termites à cou jaune (*Calotermes flavicollis*) est en majorité formée de larves qui, par mues successives, atteignent l'état imaginal. Certaines, toutefois, échappent à cette destinée qui est celle de la grande majorité des individus d'une colonie. Ainsi, la caste des soldats se détache, à des niveaux divers, du tronc commun. Une autre déviation ontogénétique peut se produire avec la transformation de larves en sexués de remplacement ou sexués néoténiques, qui pallient à la disparition du couple sexué imaginal, fondateur de la société.

Au total, les mues sont, en gros, de six types : les mues de sexualisation, les mues imaginales, les mues de néoténie, les mues qui transforment certaines larves en soldats, les mues banales subies par la majorité des larves et assurant leur croissance et, enfin, les mues régressives, dont nous ne parlerons pas dans cette Note.

Les soldats conservent leurs glandes ventrales mais ne muent plus. Ils n'ont pas de conduits génitaux que la mue porte sur des larves ou sur des nymphes avancées. Ce fait a amené certains auteurs à les considérer comme des larves permanentes, d'un aspect et d'une physiologie bien particuliers. Mais il est plus conforme, à ce que nous savons des Termites, de voir, dans les soldats, une forme terminale équivalente d'un imago. Les sexués, qu'ils soient imaginaux ou néoténiques, perdent leurs glandes de mue. De cette perte semble dépendre le fonctionnement de l'ovaire et, naturellement, l'impossibilité de muer.

Bien qu'étant figé dans son développement, on peut se demander si un sexué néoténique a conservé la faculté de muer, autrement dit, si son hypoderme est encore réactif à l'hormone de mue. Afin de répondre à cette question, nous avons implanté des glandes de mue dans des sexués néoténiques. Les glandes implantées étaient prélevées sur la Blatte américaine (*Periplaneta americana*). Les donneurs étaient des prénymphes dont les glandes, non encore atteintes par la dégénérescence imaginale, avaient toutes chances d'être actives.

Le site d'implantation est l'abdomen de sexués néoténiques, ayant mué depuis 5 à 10 jours, tous issus de nymphes à longs fourreaux alaires et présentant les caractères typiques de la néoténie (pigmentation du tégument et des yeux, différenciation des segments abdominaux terminaux). Chez ces individus, les gonades ne sont pas encore pleinement fonctionnelles; les femelles mises en élevage, commencent à pondre, vers le 20e jour qui suit la mue.

Chaque néoténique opéré a reçu une glande ventrale de Blatte, glande en X, préalablement isolée dans du liquide physiologique et retaillée; l'implantation est réalisée à l'aide d'une micropipette reliée à un dispositif pneumatique (seringue). Les animaux opérés sont marqués et placés avec leurs congénères, en étuve à 25°, dans des boîtes de Petri contenant du bois et du papier-filtre régulièrement humidifié. Nous avons réussi à éliminer pratiquement les causes de mortalité opératoire. Pour s'assurer des suites de l'opération, nous avons retenu, comme seuls positifs et significatifs, les animaux chez lesquels, à la dissection, nous avons retrouvé l'implant en bon état. Les glandes de mue implantées sont parfaitement tolérées par l'hôte; nous les avons toujours retrouvées intactes, sans zone de nécrose, ni dégénérescence des éléments cellulaires. Elles restent vivantes dans l'organisme-hôte, comme l'attestent les contractions, souvent observées après leur extraction, du tissu musculaire accolé aux cellules glandulaires. Elles étaient encore actives, lors de la dissection de contrôle.

Chez certains sexués néoténiques, l'implantation déclenche la mue, qui s'annonce, après des délais variables (19, 22 à 30 jours), par les symptômes ordinaires : blanchiment, apparition des lignes de mue sur la tête, le thorax et les premiers tergites abdominaux, immobilisation de l'insecte et efforts de celui-ci pour rompre son exuvie.

Seule, la résistance du tégument s'est opposée à la rupture totale des sutures et par cela a empêché les animaux de se libérer de leur exuvie.

La pigmentation des yeux de ces sexués n'était pas altérée et aucune différenciation particulière dans le sens imaginal n'a été observée.

Ainsi, les néoténiques conservent la capacité de muer s'ils reçoivent l'hormone convenable et leur hypoderme reste sensible à l'hormone de mue, mais ne se prête pas au rejet de l'exuvie.

Le néoténique possède donc les potentialités morphogénétiques d'une larve, mais ne peut les exprimer en l'absence d'une glande de mue, disparue sous l'influence du facteur qui a provoqué le développement des gonades ou qui a agi en même temps qu'un facteur proprement gonadostimulant.

Dans une prochaine publication, nous ferons connaître l'action des implants de glande ventrale sur les soldats [1].

(*) Séance du 30 septembre 1963.

[1] A la dissection, nous avons retrouvé, chez de nombreux néoténiques opérés, des implants intacts n'ayant pas provoqué l'exuviation. Nous pensons que ces implants étaient « au repos » dans leur hôte d'origine ou n'avaient pas encore subi l'action du facteur prothoracotrope que les cellules neurosécrétrices cérébrales des néoténiques pourraient continuer d'émettre.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

BIOPHYSIQUE. — *Radicaux libres induits par le rayonnement* γ *du* ^{60}Co *dans les nucléosides : phénomène de radioprotection.* Note (*)
de M. ALBERT VAN DE VORST et Mme CLAUDINE WILLIAMS-DORLET,
présentée par M. Jean Lecomte.

Les rendements en radicaux libres, formés par l'action du rayonnement γ du ^{60}Co, sur des nucléosides en phase solide sont déterminés, de même que ceux caractérisant leurs composants isolés. La comparaison des résultats obtenus permet de mettre en évidence un effet de protection de grande efficacité du groupement pentose par la base. C'est dans cette dernière d'ailleurs que le radical libre obtenu est localisé.

On sait que la méthode de résonance paramagnétique électronique a été appliquée avec succès, depuis quelques années, à l'étude des rendements en radicaux libres induits par les rayonnements ionisants dans tout un ensemble de biomolécules en phase solide [(1)-(4)]. Dans la Note actuelle, nous avons en vue essentiellement une comparaison de ces rendements pour certains nucléosides (adénosine, désoxyadénosine, thymidine) et leurs constituants pris isolément, à l'effet d'analyser les conséquences de leur association chimique, c'est-à-dire éventuellement les phénomènes de radioprotection.

Les échantillons ont été irradiés sous un vide de 10^{-2} mm de mercure ou en présence d'air à la pression atmosphérique, au moyen du rayonnement γ du ^{60}Co, à un débit de $3,2.10^5$ rad/h et pour des doses évoluant de 7.10^6 à 10^8 rad. Le nombre de centres paramagnétiques formés se déduit de la mesure de l'intensité des raies de résonance observées en faisant usage d'un spectromètre paramagnétique électronique construit dans notre laboratoire, et travaillant dans la bande X. Cet instrument fonctionne par réflexion et est muni d'une cavité rectangulaire excitée dans le mode TE_{012}. La fréquence du klystron est verrouillée au moyen d'un pilotage automatique de fréquence à celle de la cavité fonctionnant comme discriminateur. Le champ magnétique externe de 3 300 Oe est créé par un électroaimant Varian de 6 pouces et est modulé à 416 Hz. La sensibilité obtenue dans ces conditions permet l'observation de 10^{13} spins pour une largeur à mi-hauteur de 10 Oe. La dérivée première de la courbe d'absorption s'enregistre sur un millivoltmètre après amplification sélective et détection cohérente. L'échantillon est contenu dans un petit tube de pyrex, de diamètre intérieur de 3 mm, placé dans l'axe de la cavité. Comme mesure de l'intensité des raies, nous avons adopté le produit de la mesure de la surface sous la dérivée première par celle de la largeur aux points d'inflexion de cette dernière. L'échantillon de référence était un charbon, dont la concentration en radicaux libres s'élevait à 3.10^{19} par gramme, pour une largeur aux points d'inflexion de 7,5 Oe. Tous les enregistrements ont été effectués 15 mn après les

irradiations et tant celles-ci que les mesures du nombre de centres ont été réalisées à la température de 296°K.

Le tableau I résume les résultats obtenus. Le symbole ΔH désigne la largeur aux points d'inflexion du pic central, ΔH_T représente la distance entre les points d'inflexion extrêmes du spectre et G est le rendement en radicaux libres déterminé dans la partie linéaire de la courbe du nombre de centres paramagnétiques en fonction de la dose absorbée par l'échantillon. Dans les 6e et 7e colonnes sont donnés les nombres N_1 de centres paramagnétiques par gramme de substance mesurés à une dose de 2.10^7 rad, permettant une comparaison, par ailleurs satisfaisante, avec les résultats N_2 de Blumenfeld et coll. (1).

TABLEAU I.

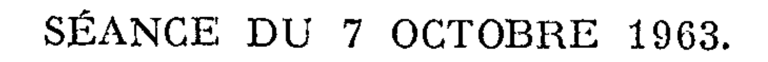
Substances.	Description du signal.	ΔH.	ΔH_T.	G $(.10^{+2})$.	N_1 $(.10^{-17})$.	N_2 $(.10^{-17})$.
Adénine..........	Singulet	15	15	4	1,7	–
Thymine.........	Multiplet : 12 composantes	22	150	2	1	–
D-ribose.........	Doublet symétrique	25,5	48	70	60	150
Désoxy-D-ribose...	Quintuplet : 1 : 4 : 6 : 4 : 1	7	46	90	2	–
Adénosine........	Multiplet : pic central intense avec structure non résolue; 2 composantes latérales très faibles	20,5	86	3	3	5
Désoxyadénosine...	Idem	20,5	86	4	4	–
Thymidine........	Multiplet : 12 composantes	22	150	2 (*)	–	–

(*) Il est à noter que la précision de ce résultat peut être sensiblement affectée par le fait qu'il a été déduit d'une seule mesure à la dose de 5.10^5 rad (5).

Dans les limites des erreurs de mesure, qu'on peut estimer à 20 % environ, aucune différence significative n'apparaît entre les valeurs de G mesurées sous vide ou en présence d'air. Nous n'avons dès lors mentionné dans le tableau que les valeurs obtenues sous vide.

Dans le cas particulier du D-ribose, dont la raie de résonance est un doublet, on observe, ainsi que le montre la figure 1, une évolution remarquable de l'intensité relative des deux composantes, distantes d'environ 17 Oe, telle que lorsque la dose de rayonnement s'accroît, l'une des composantes originellement faible, tend à rejoindre l'intensité de l'autre et cette égalisation se produit à une dose de 2.10^7 rad. Cet effet semble donc indiquer qu'on se trouve en présence d'au moins deux types de radicaux libres différents. Quant au désoxy-D-ribose, qui se caractérise par un quintuplet, les conditions d'observation se sont révélées incompatibles avec l'identification d'un effet éventuellement comparable.

Aucune altération de la forme des raies ne s'observe après la fin des irradiations. Seule l'intensité des spectres du désoxy-D-ribose et du D-ribose subit une diminution qui atteint 80 et 40 % respectivement en 3 et 90 jours.



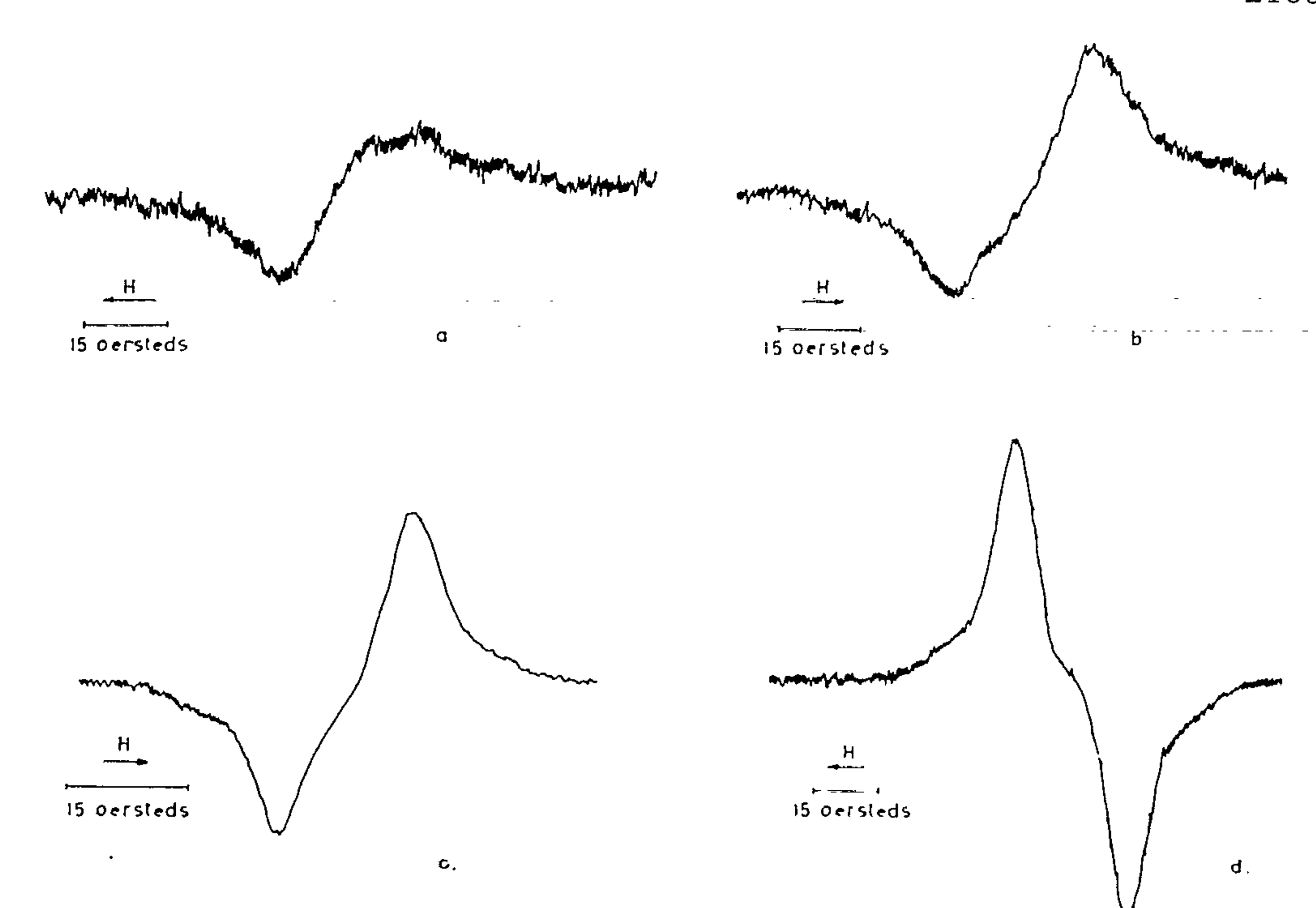


Fig. 1. — D-ribose.
Doses : *a.* $1,9.10^6$ rad; *b.* $7,56.10^6$ rad; *c.* $1,5.10^7$ rad; *d.* $2,5.10^7$ rad.

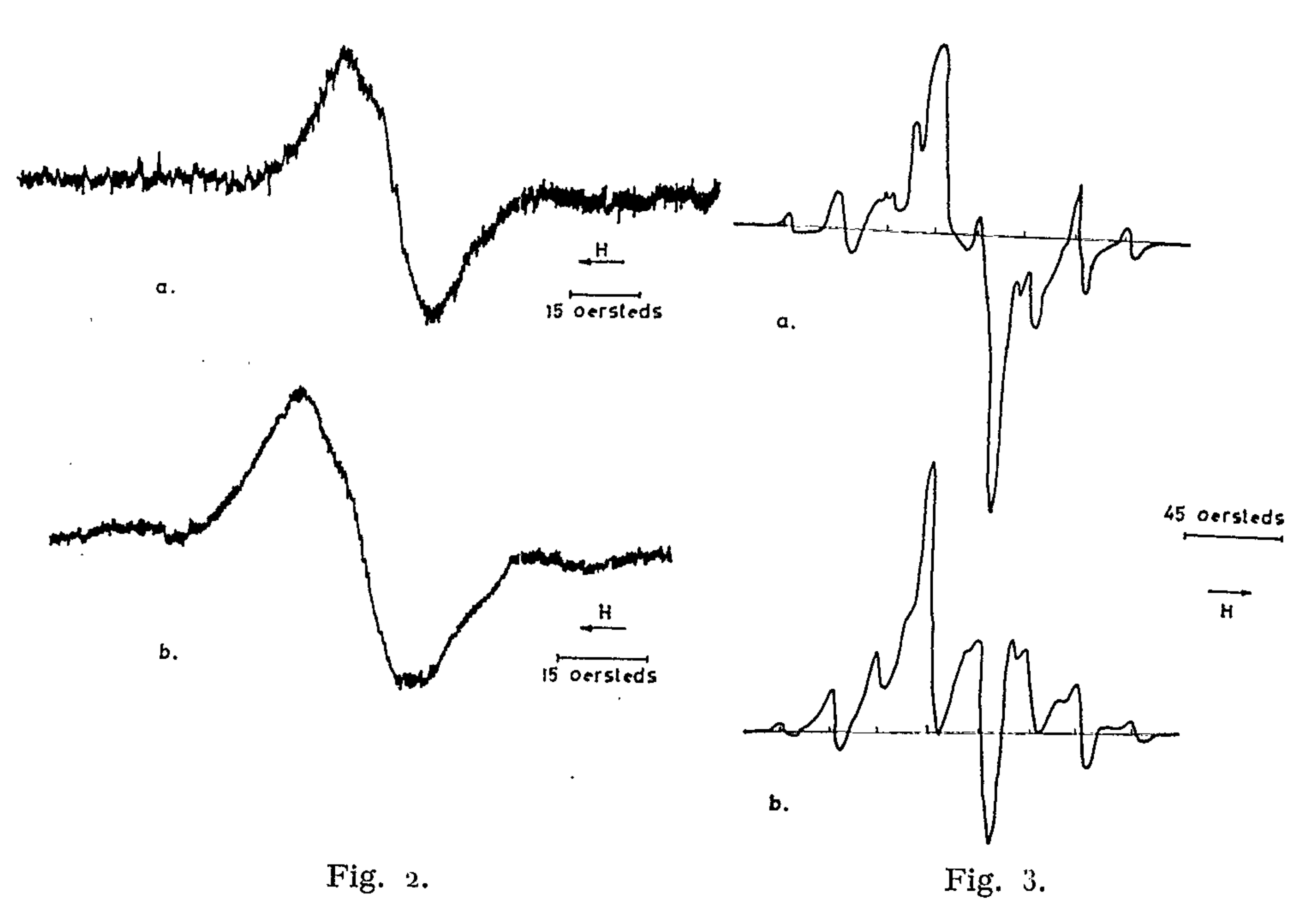


Fig. 2. Fig. 3.

Fig. 2. — *a.* Adénosine; Dose : $5,9.10^7$ rad.
b. Désoxyadénosine; Dose : $1,2.10^8$ rad.

Fig. 3. — [D'après Williams-Dorlet et Lacroix ([illegible]).]
a. Thymine; Dose : 63.10^6 rad.
b. Thymidine; Dose : 63.10^6 rad.

La propriété sans doute la plus remarquable, qui émerge du tableau I, est le fait que les nucléosides considérés sont caractérisés par des G pratiquement identiques à ceux de la base correspondante ([6]), alors que les sucres constitutifs ont des radiosensibilités de l'ordre de 10 fois plus élevées. Ceci indique clairement, en ce qui concerne la genèse des radicaux libres, que tout se passe comme si les excitations électroniques et les ionisations induites dans le sucre se transposaient finalement dans la base, avec une large dissipation sous forme d'énergie probablement thermique. Que le phénomène soit qualitativement de cette sorte, semble bien confirmé, ainsi que le montre la figure 2, par le fait que, d'une part, les spectres de l'adénosine et de la désoxyadénosine se montrent pratiquement identiques, alors que les spectres des sucres correspondants sont nettement différents et que, d'autre part, selon les résultats de Shields et Gordy ([7]), et de Williams-Dorlet et Lacroix ([5]), ainsi que le montre la figure 3, le spectre très caractéristique de la thymidine reste semblable à celui obtenu dans le cas de la thymine.

On peut conclure, semble-t-il, que tout au moins pour les nucléosides étudiés ici, les bases se comportent comme des protecteurs de haute efficacité. En outre, du moins en ce qui concerne la thymidine, le radical libre semble bien essentiellement localisé dans la base. Les mesures n'ont toutefois pas, dans les cas considérés ici, la précision nécessaire pour déterminer comment varie l'efficacité de la protection en fonction de la nature de la base et, par conséquent, pour vérifier si la règle introduite et développée par Duchesne ([8]) et Pullman ([9]), à savoir que la radiorésistance dépendrait largement de l'importance de la délocalisation des électrons π, est susceptible de s'étendre au cas de la radioprotection.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

([1]) SHEN-PEI-GEN, L. A. BLUMENFELD, A. E. KALMANSON et A. G. PASYNSKI, *Biophysica*, 4, 1959, p. 263.
([2]) A. MÜLLER, *Int. J. Rad. Biology*, 5, 1962, p. 199.
([3]) J. DUCHESNE, *Biological Effects of Ionizing Radiation at the Molecular Level* (Brno), 1962, p. 142.
([4]) A. VAN DE VORST et J. DUCHESNE, *Comp. Acad.*, Paris (sous presse).
([5]) CL. WILLIAMS-DORLET et M. LACROIX (sous presse).
([6]) A. VAN DE VORST, *Thèse de Doctorat*, Liège, 1963.
([7]) H. SHIELDS et W. GORDY, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, U. S. A., 45, 1959, p. 269.
([8]) J. DUCHESNE, *Arch. Sc.*, Genève, 10, 1957, p. 257.
([9]) B. PULLMAN, *Acad. Roy. Belg. Mém.*, 33, 1961, p. 174.

(*Institut d'Astrophysique, Cointe-Sclessin, Belgique.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les phosphatides éther des bactéries halophiles. Sur la présence d'un acide pyrophosphatidylglycérophosphorique chez* Halobacterium cutirubrum. Note (*) de Mlle **Marguerite Faure**, Mme **Jacqueline Maréchal** et Mlle **Jacqueline Troestler**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons isolé à l'état pur un phosphatide constitué par deux molécules d'un di-éther gras du glycérol estérifié par de l'acide glycérodiphosphorique, molécules unies entre elles par une liaison pyrophosphorique.

```
CH3...CH2CH2CH2OCH2                            H2COCH2CH2CH2...CH3
                 |                               |
CH3...CH2CH2CH2OCH                             HCOCH2CH2CH2...CH3
                 |                               |
               H2C—O     O           O      O—CH2
                     \  //            \\   /
                      P                 P
                     /  \             /   \
               H2C—O     OH        HO      O—CH2
                 |                               |
               HCOH                            HOCH
                 |                               |
               H2C—O     OH        HO      O—CH2
                     \  /           \     /
                      P ——— O ——— P
                     //               \\
                    O                   O
```

Kates et coll. ([1]) ont montré l'existence chez *Halobacterium cutirubrum*, bactérie extrêmement halophile se développant dans un milieu contenant 25 % de chlorure de sodium, de phosphatides dans lesquels les esters d'acides gras du glycérol sont remplacés par des éthers d'alcool gras. Ces auteurs ont isolé par chromatographie sur papier un phosphatide dominant auquel ils attribuent la structure d'un diphosphatidylglycérol différant du cardiolipide par la présence de diglycérides éthers en remplacement des diglycérides esters. Afin de préciser cette structure, nous avons isolé ce phosphatide en quantité plus importante que celle obtenue par les auteurs canadiens et nous l'avons soumis aux méthodes d'analyse utilisées par nous pour l'étude du cardiolipide et d'autres phosphatides ([2]).

Halobacterium cutirubrum ([3]) est cultivé par lots de 20 l dans un milieu fortement agité et aéré à base d'hydrolysat de caséine et d'autolysat de levure et additionné de chlorure de sodium (25 %) ([1]). Les corps microbiens sont récoltés après 3 jours de culture (170 g) et les lipides sont extraits par 15 vol d'éthanol-éther 1 : 2, puis par 6 vol de méthanol-éther 1 : 2. Après élimination des solvants, les lipides sont séparés des substances non lipidiques extraites par reprise du résidu d'évaporation par le mélange éther-acétone-eau salée (ClNa 6 %) 1 : 1 : 1 ([4]). Les phosphatides contenus dans la phase organique sont séparés des autres lipides par trois précipitations de leur solution chloroformique par 5 vol d'acétone : 500 mg; P : 4,65 %.

Les phosphatides sont dissous dans du méthanol (concentration 4 ‰) et le phosphatide majeur est séparé grâce à l'insolubilité de son sel de baryum dans ce solvant. Le sel de baryum qui donne une solution gélatineuse dans l'éther est purifié, comme le sel de baryum du cardiolipide, par des précipitations répétées de la solution éthérée par des proportions décroissantes de méthanol : de 1 : 1 à 1 : 0,2 (5). Le sel de baryum (63 % du phosphore des phosphatides totaux) est converti en sel de potassium.

Le produit obtenu est chromatographiquement homogène (chromatographie sur papier et chromatographie sur colonne d'acide silicique). Ce sel de potassium incolore est très soluble dans l'éther, le chloroforme, le méthanol; peu soluble dans l'éthanol, insoluble dans l'acétone :

$[\alpha]_B - 8^o$; $[\alpha]_D - 4^o$ ($c = 0,55$ dans le méthanol);

$[\alpha]_B + 5^o$; $[\alpha]_D + 2^o,5$ ($c = 0,55$ dans le chloroforme) (pour B, $\lambda = 426\,m\mu$).

Le R_f de ce phosphatide sur les chromatogrammes sur papier (solvant acétique et solvant ammoniacal) (2) est très inférieur à celui du cardiolipide; il est voisin de celui de l'acide phosphatidylglycérophosphorique cyclique (formule II du schéma).

La structure de ce phosphatide est représentée par la formule ci-dessus; elle a été établie d'après les résultats suivants :

— teneur en phosphore du sel de potassium : 5,66 %;

— présence d'une fonction acide fort par atome de phosphore et absence de fonction acide faible : H^+ fort/P = 0,96; H^+ faible/P = 0;

— présence d'une fonction hydroxyle libre pour deux atomes de phosphore : —OH/P = 0,51. L'hydroxyle a été dosé après acétylation par le mélange anhydride acétique-pyridine 1 : 4 (1 h à 100°) par formation d'hydroxamate dosé lui-même par une méthode colorimétrique;

— dégradation du phosphatide par l'acide acétique chaud (acide acétique + eau 10 %; 2 h à 100°) conduisant à l'obtention d'un composé lipidique non phosphoré : di-éther gras du glycérol et d'un ester organophosphorique hydrosoluble : acide glycérodiphosphorique.

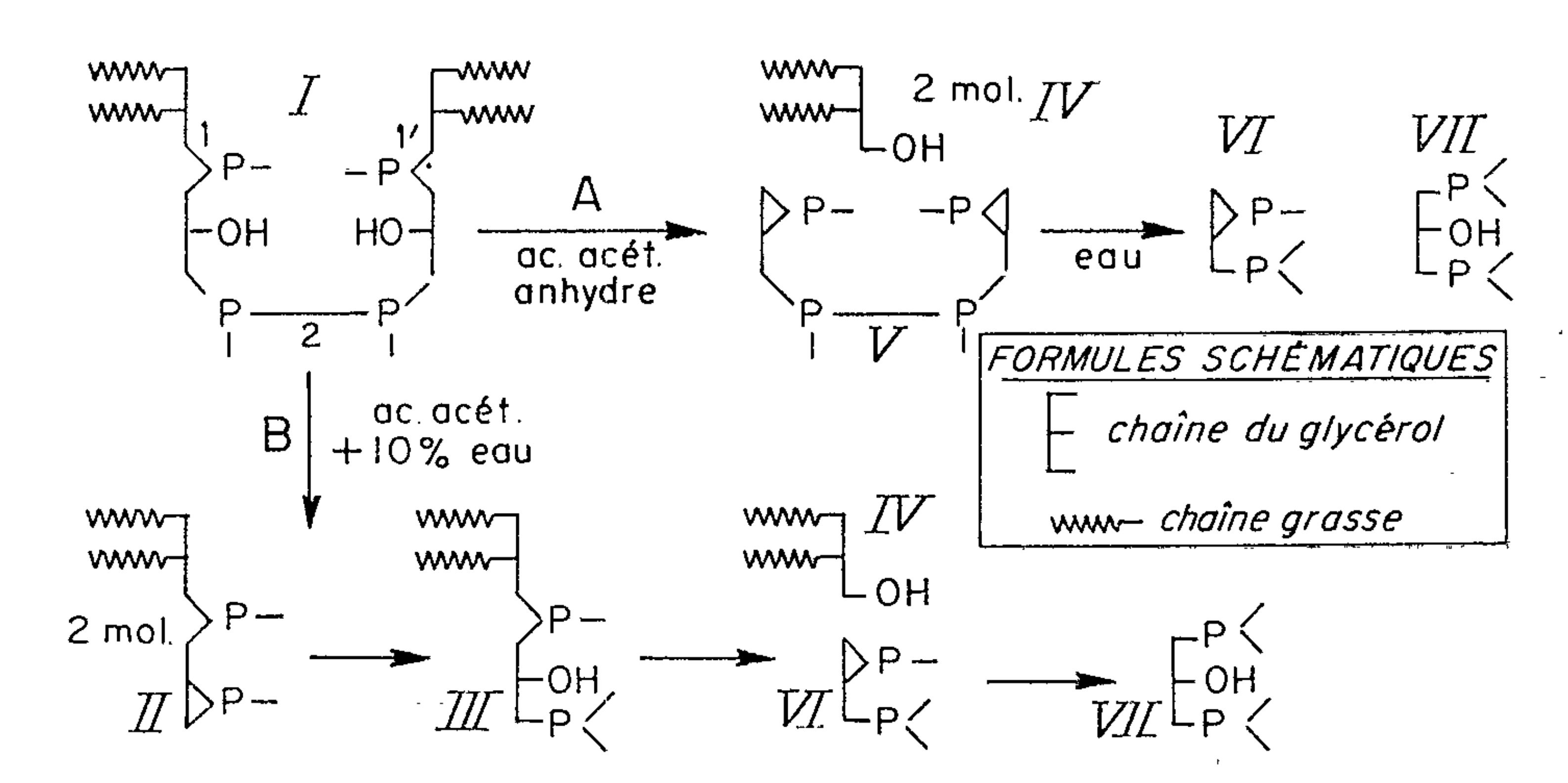
Le composé lipidique non phosphoré n'est pas saponifiable. Son traitement par l'acide iodhydrique (*d* 1,7; 1 h à reflux) libère un iodure volatil (non identifié) et un iodure éthérosoluble. Le dosage de l'iode (6) dans ce dernier produit montre que les alcools dont il provient ont un poids moléculaire moyen de 372 (alcool en C_{25}). Le composé lipidique non phosphoré est bien un di-glycéride, car il renferme, avant son attaque par HI, un hydroxyle libre pour 2 mol d'alcool gras (chiffre expérimental trouvé : 1,15). Ces di-éthers gras du glycérol sont liquides à la température du laboratoire; indice d'iode : 8; $[\alpha]_B + 15^o$; $[\alpha]_D = + 7^o,5$ ($c = 1,53$ dans le chloroforme).

L'acide glycérodiphosphorique est identifié : par son R_f sur les chromatogrammes, par le fait que son phosphore n'est pas « minéralisable » par oxydation periodique à chaud en milieu acide et par le fait que l'hydrolyse

à pH 1,5 pendant 3 h à 150° libère un glycérol pour deux acides phosphoriques (G/P = 0,54).

La teneur en phosphore du sel de potassium du composé représenté par la formule ci-dessus et renfermant des alcools gras de poids moléculaire 372 est de 5,63 %; celle de notre préparation est de 5,66 %;

— la structure de ce phosphatide est également confirmée par l'étude chromatographique des produits intermédiaires de sa dégradation par l'acide acétique. Selon qu'on fait agir de l'acide acétique anhydre ou de l'acide acétique hydraté, ce sont respectivement les processus A et B schématisés ci-dessous qui prédominent. En milieu anhydre, la liaison pyrophosphorique 2 n'est pas touchée et les liaisons 1, 1′ sont rompues avec libération des diglycérides et formation de deux esters phophoriques cycliques dans la chaîne tétraphosphorée (form. V); au contact de l'eau, la liaison pyrophosphorique de V se rompt en donnant naissance à l'acide glycérodiphosphorique cyclique VI, puis non cyclique VII. En milieu hydraté, la rupture de la liaison pyrophosphorique 2 du phosphatide donne naissance à des phosphatides intermédiaires : l'acide phosphatidylglycérophosphorique cyclique II, puis le non-cyclique III; ce dernier est dégradé avec libération de diglycéride et d'acide glycérodiphosphorique cyclique qui se transforme en dérivé non cylcique. Les deux processus A et B donnent finalement naissance aux mêmes composés : les di-éthers du glycérol et l'acide glycérodiphosphorique. Il n'y a pas, comme pour le cardiolipide, formation d'acide glycéromonophosphorique en milieu anhydre; dans les diverses conditions expérimentales, nous avons trouvé dans les produits hydrosolubles un taux d'acide glycéromonophosphorique (dosage du phosphore « minéralisable ») très inférieur au dixième du phosphore total.



Utilisé comme haptène de Wassermann, en association avec de la lécithine et du cholestérol, ce phosphatide ne fixe que très faiblement le complément avec la réagine syphilitique (réaction de Kolmer); par contre, il provoque

une agglutination presque aussi importante que celle donnée par le cardiolipide avec la réagine (réaction de Kline).

Nous avons observé [2] que le cardiolipide donne facilement naissance à l'acide phosphatidylglycérophosphorique sous l'action des acides et, pensant que ce composé pouvait être un produit du métabolisme intermédiaire des glycérophosphatides, nous l'avons recherché dans le muscle cardiaque; nous ne l'avons pas trouvé. Il est curieux de constater que cet acide phosphatidylglycérophosphorique est présent, sous sa forme pyro, en quantité importante dans *H. cutirubrum* à l'exclusion du cardiolipide et que les diglycérides éthers qu'il renferme possèdent un pouvoir rotatoire droit dans le chloroforme à l'inverse des diglycérides esters présents dans les phosphatides habituels.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) S. N. SEHGAL, M. KATES et N. E. GIBBONS, *Can. J. Biochem. physiol.*, 40, 1962, p. 69.

(2) M. J. COULON-MORELEC, M. FAURE et J. MARÉCHAL, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 42, 1960, p. 867 et 44, 1962, p. 171.

(3) Cette souche provient de la collection du National Research Council, Ottawa, Canada.

(4) *Techniques de laboratoire*, Masson, Paris, 1963, I, 2, p. 1251.

(5) M. FAURE et M. J. COULON-MORELEC, *Ann. Inst. Pasteur*, 95, 1958, p. 179.

(6) F. VIEBOCK et C. BRECHER, *Ber.*, 63, 1930, p. 3207.

(*Institut Pasteur, Paris.*)

CHIMIOTHÉRAPIE. — *Nouveau test d'activité chimiothérapique* in vitro, *sur les Cestodes*. Note (*) de M. **Louis Lamy**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les scolex d'*Echinococcus granulosus* (= *Tænia* échinocoque), sous leur forme larvaire présente dans les kystes hydatiques, peuvent être maintenus en survie pendant une huitaine de jours en liquide physiologique et peuvent être utilisés comme matériel de contrôle de l'activité des substances chimiques sur les Cestodes en général.

S'il est vrai qu'en définitive, la valeur thérapeutique d'une substance est fonction des résultats obtenus chez l'Homme, on comprend, toutefois, l'intérêt que présentent les tests d'activité *in vitro* et *in vivo* chez l'animal infesté, pour opérer un premier tri (= screening des chercheurs anglo-saxons), parmi les nombreux composés isolés ou synthétisés par les chimistes.

En fait, il faut reconnaître que les tests préconisés et utilisés dans ces différents cas (Némathelminthes, Plathelminthes Trématodes, Plathelminthes Cestodes) ne sont ni très variés, ni très valables et que ce sont, encore, les tests *in vivo* chez l'animal infesté spontanément ou expérimentalement qui offrent le plus de valeur.

Pour le cas particulier des Cestodes, en dehors du test *in vivo* sur *Hymenolepis* de la Souris, il existe peu de tests utilisables *in vitro* (R. Deschiens, 1944) [(1), (2)].

Von Schroeder (3), en 1884, utilisait *Tænia serrata* du Chat dans ses travaux sur la Pelletiérine.

En 1928, S. Rebello, F. Da Costa et J. Rico (4) ont utilisé, les premiers, une méthode graphique avec *T. serrata* et *Dipylidium caninum*.

En 1950, A. Duguid et R. Heathcote [(5), (6)] ont repris et complété ces travaux avec un *Tænia* du Mouton : *Moniezia expansa*, en enregistrant l'amplitude et l'aspect des mouvements de différentes parties sectionnées et maintenues dans une solution de Tyrode contenant des concentrations croissantes des produits à éprouver.

Dans ces différentes techniques, une grande difficulté vient du fait qu'on utilise, d'une part, des groupes d'anneaux séparés du scolex, donc plus ou moins traumatisés et dont la survie ne dépasse guère 10 à 12 h (exceptionnellement 24 h dans le procédé de Daguid et Heathcote). Ces difficultés diminuent considérablement la valeur des arguments susceptibles d'être tirés de ces tests.

Nous avons pensé qu'il serait utile et intéressant d'essayer d'utiliser les scolex d'*Echinococcus granulosus*, le *Tænia* échinocoque sous sa forme larvaire présente dans les kystes hydatiques.

Récolte et préparation des scolex. — La technique consiste, à partir de kystes hydatiques repérés dans le foie ou le poumon de divers animaux

domestiques, au moment de l'abattage, à prélever aseptiquement ces kystes puis les scolex.

Il est relativement facile d'obtenir ces kystes aux abattoirs, ce que nous faisons régulièrement pour la préparation des antigènes hydatiques.

La paroi externe du kyste est soigneusement nettoyée avec un tampon imprégné de teinture d'iode, puis avec de l'alcool. Cette paroi est sectionnée au scalpel. Puis, à l'aide de pinces stériles, on prélève la capsule hydatique qui se trouve dans le kyste et on la place dans un verre à pied stérile. Il peut y avoir des difficultés à retirer la capsule sans qu'elle se brise. Dans ce cas, on peut aspirer le contenu de la capsule avec une grosse seringue et le rejeter dans le verre. On retire, alors, la capsule qui contient le liquide hydatique dans lequel baignent un plus ou moins grand nombre de scolex. On recouvre le verre d'un couvercle de boîte de Pétri.

Contrôle des kystes et de la vitalité des scolex. — Un kyste peut être stérile, c'est-à-dire ne contenir aucun scolex ou des scolex déjà morts, il conviendra donc de contrôler cette vitalité : après avoir bien détaché les scolex en agitant la capsule dans le liquide, on voit se déposer de petits grains blancs dans le fond du verre. On prélève une goutte du dépôt contenant ces grains, à l'aide d'une pipette Pasteur. On dépose cette goutte sur une lame et, sans recouvrir d'une lamelle, on examine avec une combinaison optique faible (oc. 6/obj. 10 ou 20). On constatera, souvent, peu de mobilité dans ces conditions mais une réfringence très particulière permettra à l'observateur averti de reconnaître les scolex vivants et morts.

Mais il est possible de faire apparaître les mouvements caractéristiques des scolex vivants. Pour cela, il convient de réchauffer le liquide, en le plaçant pendant 10 à 20 mn à l'étuve à 37°. On constatera, alors, des mouvements de rétraction et d'extension des scolex, de même que des mouvements plus réduits des crochets et des ventouses.

Conservation des scolex. — Ainsi prélevés aseptiquement et maintenus dans le liquide hydatique d'origine, seuls ou additionnés d'un peu d'eau physiologique, on pourra conserver ce stock de scolex, en les plaçant dans une glacière réglée à + 8-10°C. Ils pourront demeurer ainsi 8 jours et davantage. Il faut surtout que le prélèvement initial soit fait bien aseptiquement, de même que les prélèvements suivants destinés aux contrôles et aux tests. La conservation sera fonction de la stérilité.

Après avoir été ainsi conservés à cette température, les scolex, replacés dans un liquide physiologique soumis à l'étuve à 37° pendant 10-20 mn, vont reprendre des mouvements bien caractéristiques d'extension et de rétraction, qui témoigneront de leur vitalité.

Technique a utiliser pour le test d'activité. — La substance à éprouver est mise en solution dans l'eau physiologique. Si elle est absolument insoluble, on fera une suspension en l'incorporant soigneusement à de la gomme arabique.

Dans des verres de montre, on met 5 ml de solution ou de suspension aux différentes concentrations à étudier. On place chaque verre de montre dans une boîte de Pétri munie de son couvercle. On ajoute, dans chaque verre de montre, une ou deux gouttes du liquide contenant les scolex en les prélevant à la pipette Pasteur. On recouvre les boîtes de leur couvercle. On porte à la glacière à 8-10°C. On laisse ainsi en contact des temps variables. On prépare, de même, des *témoins* en eau physiologique qu'on porte, également, à la glacière et qu'on contrôle en même temps que les expériences. Après 1, 2, ..., 12 ou 24 h de contact (ou davantage), on retire les verres de la glacière, on les place à l'étuve à 37° pendant 10-20 mn et l'on contrôle au microscope la mobilité des scolex.

Aussitôt les contrôles faits, on replace les verres à la glacière où l'action du produit se poursuivra. On établit, ainsi, un tableau de l'activité des substances éprouvées, en fonction du temps et en fonction de la concentration. On pourra, également, faire des **témoins** comparatifs avec des substances déjà connues et utilisées en thérapeutique.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) R. DESCHIENS, *C. R. Soc. Biol.*, 138, 1944, p. 201-202.
(2) R. DESCHIENS, *Bull. Acad. nat. Méd.*, 138, 1954, p. 184-185.
(3) W. VON SCHROEDER, *Arch. exp. Path. Pharm.*, 18, 1884, p. 381.
(4) S. REBELLO, F. F. DA COSTA et J. T. RICO, *C. R. Soc. Biol.*, 98, 1928, p. 473.
(5) A. M. DUGUID et R. HEATHCOTE, *Arch. intern. Pharmacodyn.*, 82, 1950, p. 309-330.
(6) A. M. DUGUID et R. HEATHCOTE, *Ibid.*, 84, 1950, p. 159-175.
(7) G. VALETTE, *Précis de Pharmacodynamie*, Masson, Paris, 1959.
(8) RICHAUD et HAZARD, *Précis thérapeutique et Pharmacologie*, 1943.
(9) R. CAVIER, *Produits pharmaceutiques*, 8, 1953, p. 239 et 407.
(10) E. BALDWIN, *Parasitology*, 35 1943, p. 89.

(*Institut Pasteur, Service de Parasitologie.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Sur la diversité des bactériophages de lysogénie isolés de souches appartenant à un même sérotype entéropathogène fréquent d'*Escherichia coli. Note (*) de MM. **Pierre Nicolle**, **Georges Brault** et Mme **Jacqueline Brault**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le lysotype Sèvres du sérotype 0111 : B 4 : H 2 d'*Escherichia coli* est très souvent lysogène. Les phages isolés de souches de provenances variées de ce lysotype sélectionnent divers mutants spécifiquement résistants dans des cultures de la souche sensible *Escherichia coli* B, soumises à leur action. Ces faits ouvrent la voie à une « lysotypie indirecte » dont les premiers résultats sont encourageants.

Parmi les agents étiologiques responsables des épidémies de gastro-entérite dans les services de nourrissons, le sérotype 0111 : B 4 : H 2 est l'un des plus communs en France et dans de nombreux autres pays. Il a pu être subdivisé en plusieurs variétés au moyen d'une lysotypie, applicable également à d'autres sérotypes entéropathogènes ([1]). Malgré son utilité maintes fois prouvée en épidémiologie, cette méthode présente deux principaux inconvénients qui en réduisent l'efficacité : d'une part l'instabilité *in vitro* des lysotypes, qui rend à peu près impossible la conservation des souches types de référence, et d'autre part, la prépondérance excessive de l'un d'entre eux (le lysotype Sèvres), écueil fréquent des méthodes de ce genre.

Fréquence de la lysogénie parmi une collection de souches du lysotype Sèvres. — Le lysotype Sèvres est très souvent lysogène : sur 1519 souches étudiées, plus de 90 % ont fourni du bactériophage en éprouvant, sur des plaques de gélose préalablement ensemencées avec la souche sensible *E. coli* B, les filtrats de cultures de 5 h en bouillon de souches Sèvres ou des cultures mixtes de ce lysotype avec *E. coli* B.

Aspect varié des plages et des cultures secondaires. — Les phages ainsi obtenus ont été préparés en lysats de titre élevé (de 10^8 à 10^9 corpuscules/cm^3). Lors des titrages sur milieu solide, on a pu noter divers aspects de plages et surtout de cultures secondaires : en couche continue, circonscrite ou non par un liséré, en colonies nombreuses ou, au contraire, dispersées, etc.

*Sélection de mutants d'*E. coli *B spécifiquement résistants aux divers phages.* — Les cultures secondaires apparues à la suite de l'action, sur des cultures d'*E. coli* B, des bactériophages isolés de 32 souches du lysotype Sèvres de provenances variées ont été repiquées sur gélose inclinée, puis soumises à des séparations de bactéries sur plaques de gélose. Parmi

TABLEAU I.

Sensibilité des mutants spécifiquement résistants d'*E. coli* B sélectionnés par divers bactériophages de lysogénie du lysotype Sèvres (Sérotype 0111 : B4 : H2).

Mutants isolés des cultures secondaires d'*E. coli* B après l'action des bactériophages de lysogénie.			Bactériophages de lysogénie du lysotype Sèvres (entre parenthèses, nombre des phages ayant donné la même image).										
Images.	Nombre d'images semblables.	Provenance des souches du lysotype Sèvres ayant fourni les bactériophages.	1. (3).	2. (3).	3. (4).	4. (3).	5. (5).	6. (5).	7. (3).	8. (3).	9. (1).	10. (1).	11. (1).
1	3	Strasbourg	⊖	LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC
2	3	»	LC	⊖	LC	<LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC	—
3	4	Lyon	LC	LC	⊖	LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC
4	3	Strasbourg	—	LC	LC	⊖	LC	LC	—	LC	LC	LC	—
5	5	Laval	LC	LC	LC	LC	⊖	LC	LC	LC	LC	LC	LC
6	5	Aulnay-sous-bois	LC	LC	LC	LC	LC	⊖	LC	LC	LC	LC	LC
7	3	Rouen (B. G.)	LC	LC	LC	±	LC	LC	⊖	LC	LC	LC	—
8	3	Saint-Étienne	LC	LC	LC	±	LC	LC	—	⊖	LC	LC	—
9	1	Rouen (B. G.)	LC	LC	LC	±	LC	LC	—	LC	⊖	LC	—
10	1	» (St. A.)	LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC	LC	⊖	LC
11	1	Saint-Étienne	LC	LC	LC	±	LC	LC	—	LC	LC	LC	⊖

Légende. — LC, lyse confluente ; < LC, lyse presque confluente ; ±, action lytique faible ou inconstante ; —, aucune action ; ⊖, résistance spécifique des mutants aux phages homologues.

les colonies de chaque culture secondaire, il en a été trouvé un grand nombre dont les subcultures présentaient la résistance spécifique au phage qui les avait sélectionnées. En outre, ces subcultures résistantes avaient acquis dans tous les cas la propriété lysogène.

*Sensibilités variées des mutants spécifiquement résistants d'*E. coli *B aux phages de lysogénie isolés de diverses souches du lysotype Sèvres.* — Les subcultures des mutants spécifiquement résistants ont été éprouvées par les 32 phages de lysogénie isolés du lysotype Sèvres. On a observé 11 images lytiques différentes. La lecture horizontale du tableau I permet les constatations suivantes :

1° Chacun des mutants d'*E. coli* B, sélectionné par un des phages de lysogénie, est généralement sensible à tous les phages, sauf bien entendu à celui qui a été mis en œuvre pour l'obtenir. La résistance est donc étroitement spécifique (signe — cerclé).

2° Les mutants obtenus par l'action sur *E. coli* B des phages de lysogénie isolés d'un groupe de souches de même provenance présentent souvent — mais non toujours — la même résistance croisée et la même image lytique. Ceci indique que les phages de lysogénie des souches de même provenance sont souvent identiques entre eux, puisque les mutants qu'ils sélectionnent dans la culture d'*E. coli* B se comportent de même manière.

3° Mais les mutants d'*E. coli* B sélectionnés par les phages de lysogénie obtenus à partir de souches Sèvres d'une même provenance géographique ont fourni dans quelques cas des images lytiques différentes : trois images parmi les souches de Strasbourg, trois images également parmi celles de Rouen, deux parmi celles de Saint-Étienne. Cette constatation indique que, dans une même région géographique, il peut y avoir plusieurs variétés du lysotype Sèvres.

*Spectre d'activité des bactériophages de lysogénie sur les divers mutants spécifiquement résistants d'*E. coli *B.* — Si l'on compare les divers spectres d'activité des phages (lecture verticale), on remarque qu'aux différences déjà constatées entre les mutants d'*E. coli* B, correspondent exactement des différences dans le spectre d'activité des phages; autrement dit, les 32 souches du lysotype Sèvres élaborent 11 phages, différents entre eux par leur spectre d'activité sur les 11 groupes de mutants spécifiquement résistants d'*E. coli* B. Il y a donc deux possibilités d'identifier les variétés du lysotype Sèvres : 1° au moyen de l'image des réactions lytiques obtenues à partir d'un mutant spécifique d'*E. coli* B sélectionné par le phage de lysogénie de la souche à étudier et 2° par le spectre d'activité du phage de lysogénie de la souche à étudier sur une collection de mutants spécifiques préparés à l'avance.

Une longue expérimentation sera nécessaire pour juger de la valeur de cette lysotypie indirecte et pour en fixer les modalités d'application les plus favorables.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) P. NICOLLE, L. LE MINOR, R. BUTTIAUX et P. DUCREST, *Bull. Acad. Nat. Med.*, 136, 1952, p. 480 et 483; P. NICOLLE, L. LE MINOR, S. LE MINOR et R. BUTTIAUX, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 462; P. NICOLLE, L. LE MINOR, S. LE MINOR et R. BUTTIAUX, *Zbl. f. Bakt.*, I. O., 168, 1957, p. 512; P. NICOLLE, L. LE MINOR, S. LE MINOR, Y. HAMON et G. BRAULT, *Revue Hyg. Med. Soc.*, 8, 1960, p. 523.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages.*)

MICROBIOLOGIE DES SOLS. — *Activité de l'uricase en présence de minéraux argileux.* Note (*) de M. **Gilbert Durand**, présentée par M. Raoul Combes.

L'uricase et l'acide urique sont fixés par la bentonite. L'enzyme agit à l'état fixé, mais son activité est diminuée. L'acide urique fixé n'est pas attaqué, sauf s'il est au préalable déplacé par l'uricase et mis en solution.

La présence de l'uricase dans le sol a été montrée en 1961 [1], puis confirmée en 1963 par Martin-Smith [2]. Son origine est — au moins en partie — microbienne [1]. Mais l'état dans lequel cette enzyme existe est totalement inconnu : on sait seulement qu'un traitement de la terre par un tampon phosphate ou tris permet d'obtenir un extrait actif sur l'acide urique [1]. C'est pourquoi je me suis proposé de rechercher si l'uricase pouvait être fixée par des minéraux argileux (bentonite). Le problème se complique du fait que l'acide urique lui-même se fixe sur la bentonite.

Afin d'éviter le développement de microorganismes, on réalise chaque essai en présence de deux gouttes de toluène. La bentonite est traitée, avant emploi, par du tampon phosphate-soude 0,2 M de pH 7,2 : 1 g d'argile est agité pendant 2 h et laissé en contact 16 h dans 100 ml de la solution tampon. La solution d'enzyme est préparée en dissolvant une quantité — variable selon les essais — d'uricase N. B. C. dans le même tampon. On utilise une solution d'urate de sodium, également dans le tampon phosphate-soude. La dégradation de la trioxypurine est suivie en mesurant la diminution de la densité optique des solutions à pH 1 et à 284 mμ. L'allantoïne éventuellement formée est dosée par une méthode décrite antérieurement [3].

L'uricase est fixée par la bentonite. — Dans des tubes, on place des quantités croissantes de suspension d'argile dans le tampon phosphate, on centrifuge et l'on écarte le surnageant; on ajoute 6 ml d'une solution d'uricase à 0,4 %, on agite pendant 30 mn et l'on centrifuge à nouveau. A 5 ml de la solution surnageante, on ajoute 5 ml d'une solution d'acide urique 0,002 M. Sur 2 ml du mélange on mesure immédiatement les densités optiques (D_1) en diluant 25 fois dans HCl 0,1 N et l'on porte le reste au bain-marie à 38° pendant 3 h. On détermine à nouveau les densités optiques (D_2). Les résultats (tableau I) montrent que l'activité uricasique du surnageant diminue au fur et à mesure qu'augmente la quantité de bentonite, prouvant que de l'uricase disparaît de plus en plus des solutions.

TABLEAU I.

	Bentonite (mg).			
	10.	30.	50.	100.
Densités optiques ($D_1 - D_2$)........	0,300	0,105	0,040	0

L'acide urique est fixé par la bentonite. — J'ai déjà montré que des composés puriques et pyrimidiques à caractère basique sont fixés par la

bentonite ([2]). L'acide urique, qui ne présente pas un tel caractère, est également fixé. A des quantités croissantes de bentonite, on ajoute 10 ml d'une solution d'urate 0,002 M. On recherche la trioxypurine dans le surnageant après 4 h d'agitation en amenant 1 ml de celui-ci à 50 ml à l'aide de HCl 0,1 N : la densité optique diminue au fur et à mesure qu'augmente la quantité de bentonite (tableau II).

TABLEAU II.

	Bentonite (mg).				
	0.	50.	100.	200.	300.
Densités optiques des surnageants........	0,185	0,270	0,170	0,087	0,053

Le complexe uricase-argile est actif. — Les culots de centrifugation obtenus lors de la première expérience sont lavés avec du tampon phosphate en agitant pendant 1 h. Après centrifugation et rejet des surnageants, on ajoute 5 ml d'une solution d'acide urique 0,002 M; on remet en suspension et l'on porte au bain-marie pendant 1 h. De l'allantoïne apparaît dans tous les tubes.

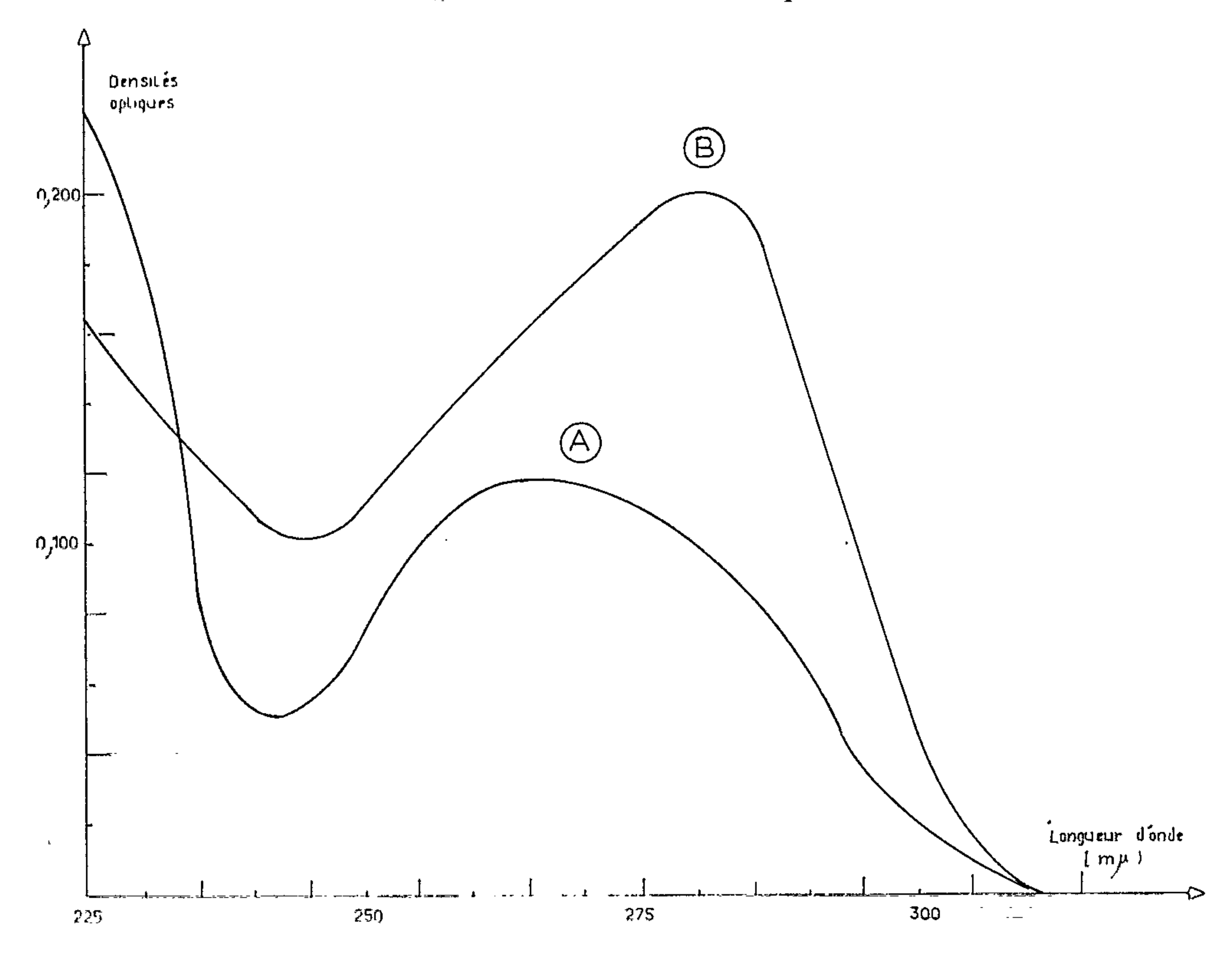
Pour comparer l'activité de l'uricase à l'état libre et à l'état fixé, une autre expérience a été réalisée : dans un tube, on place 100 mg de bentonite, on ajoute 5 ml d'une solution d'uricase à 0,1 %; on agite 30 mn : le surnageant ne possède plus d'activité. On ajoute au culot de centrifugation 10 ml d'acide urique 0,002 M et 5 ml de tampon. Dans un tube témoin, on place la même quantité de composé purique et 5 ml de la solution d'uricase. On porte les deux tubes au bain-marie pendant une nuit. On constate que l'acide urique a totalement disparu dans le tube témoin. Par contre, il en reste dans le tube contenant l'argile : donc l'activité uricasique diminue en présence de bentonite.

L'uricase agit à l'état fixé. — A 100 mg de bentonite, on ajoute 5 ml d'une solution d'uricase à 0,4 %; on agite durant 2 h; on centrifuge; le surnageant est inactif sur l'acide urique. On ajoute au culot de centrifugation 10 ml d'acide urique 0,001 M. On porte au bain-marie pendant 3 h, on centrifuge. Dans le surnageant il reste 10 % de l'acide. A 5 ml de ce dernier surnageant, on ajoute de nouveau 5 ml d'acide urique et l'on replace au bain-marie pendant 3 h. On retrouve intégralement la trioxypurine, prouvant que le surnageant ne contient pas d'uricase, donc que l'enzyme n'a pas été libérée pendant que se produisait la réaction.

La bentonite empêche la dégradation totale de l'acide urique fixé. — 100 mg de bentonite sont traités par 10 ml d'une solution contenant 36 μM d'acide urique; on agite durant 4 h; 17 μM d'acide sont fixées. On lave le culot de centrifugation à l'aide du tampon. On ajoute 5 ml d'uricase à 0,4 %. On porte au bain-marie 16 h, 8,3 μM d'allantoïne sont apparues. De plus, on constate l'absence d'uricase et d'acide urique dans le surnageant. Par contre, un traitement du culot de centrifugation par la soude permet de retrouver de l'acide urique, prouvant ainsi qu'une

partie de la trioxypurine n'a pas été attaquée. Cette dernière a donc été protégée par la bentonite.

Pour que l'acide urique soit dégradé, il faut qu'il passe en solution : il est facile de montrer que l'uricase le déplace. A 50 mg de bentonite placés dans un tube on ajoute 10 ml d'acide urique 0,004 M, on laisse en contact 16 h, on centrifuge et lave à deux reprises le culot de centrifu-



gation avec du tampon pour enlever l'acide non fixé. On ajoute 5 ml de solution d'uricase à 0,1 % dont le spectre est représenté par la courbe A. On agite durant 15 mn, on centrifuge et l'on établit le spectre de la solution surnageante (courbe B).

La comparaison des courbes A et B indique une nette variation du maximum d'absorption; celui de l'acide urique apparaît après contact de l'enzyme et du complexe bentonite-acide urique (courbe B) et permet de conclure à la libération du substrat dans le milieu.

Cette étude, réalisée avec des suspensions d'argile pure, permet d'envisager le rôle que peuvent exercer les colloïdes dans les réactions enzymatiques se produisant au sein du sol.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) G. Durand, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1687.

(2) G. Durand, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4126.

(3) G. Durand, *Physiol. Végét.*, 1, 1963 (sous presse).

(4) M. Martin-Smith, *Nature*, 197, 1963, p. 361.

(*Centre de Physiologie végétale, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

VIROLOGIE. — *Libération spontanée d'acide ribonucléique infectieux par le virus de la mosaïque jaune du Navet au cours de sa diffusion dans un gel d'agar.* Note (*) de Mlle **Hélène Augier de Montgremier**, présentée par M. Maurice Lemoigne.

Au cours de sa diffusion dans la gélose, le virus de la mosaïque jaune du Navet, libère spontanément de l'acide nucléique, dont une partie a conservé l'intégrité structurale nécessaire pour être encore infectieux. Le contrôle du pouvoir infectieux a été effectué par inoculation à *Brassica chinensis* var. Pet saï et Wong Bok.

Au cours de la diffusion libre du virus de la mosaïque jaune du Navet dans un gel d'agar coloré par l'acridine orange, nous avons observé une fluorescence jaune très intense, visible en lumière ultraviolette. La migration du virus par électrophorèse sur une plaque de gélose colorée à l'acridine s'accompagnait également d'une traînée fluorescente jaune vif. Celle-ci se déplaçait vers l'anode si rapidement (1 cm en 25 mn) qu'il était difficile de penser au transport du virus lui-même.

On sait par expérience que le RNA donne avec l'acridine orange [1] un complexe fluorescent visible en lumière ultraviolette. Si l'on fait migrer par électrophorèse une solution de RNA extrait du virus de la mosaïque du Tabac par la technique au phénol [2], on observe une fluorescence rouge orange qui correspond au RNA viral infectieux, et un front de fluorescence jaune qui est du RNA de faible poids moléculaire.

Cherchant à interpréter la fluorescence que nous venions d'observer, nous avons pensé que le virus de la mosaïque jaune du Navet était particulièrement instable, et qu'il libère spontanément du RNA après rupture d'une liaison purement électrostatique avec la protéine, au cours de sa diffusion dans la gélose. Plus simplement peut-être, la préparation de virus pouvait contenir une impureté fluorescente. Si la première hypothèse se vérifiait, il était important de savoir si le RNA libéré avait conservé son pouvoir infectieux, du moins en partie.

Le virus de la mosaïque jaune du Navet [3] contient une proportion élevée de RNA (35 %) qu'il est facile d'extraire par la technique au phénol. Nous avons multiplié ce virus sur *Brassica chinensis* et *Brassica napus*.

Dans nos essais la préparation de virus purifié a toujours été obtenue de la manière suivante :

Des feuilles de Chou chinois, ou de Navet malade (150 g) sont broyées au broyeur-mélangeur en présence de 200 ml de tampon phosphate 0,01 M à pH 7. Après filtration sur étamine, et un repos de 2 à 3 h à 4°, on centrifuge le filtrat 15 mn à 6 000 t, puis 30 mn à 19 600 g et 1 h 30 mn à 78 000 g dans une ultracentrifugeuse Spinco. Le sédiment est repris par 4 ml de tampon phosphate 0,01 M. La suspension de virus est congelée et centrifugée 10 mn, à 4 000 t avant l'emploi. Le RNA du virus était extrait par la

technique au phénol en présence de bentonite. Il était conservé à congélation.

Deux modes de transport ont été utilisés : la diffusion libre dans un milieu gélosé en boîte de Pétri, et la migration par électrophorèse sur plaque de gélose. Le milieu utilisé renfermait 1,2 % de gélose dans un tampon Véronal-Véronal sodique à pH 8,6, et 100 mg d'acridine orange par litre.

Une première électrophorèse dans un champ électrique de 115 V et 35-40 A, d'une durée de 1 h 15 mn, nous a permis de comparer une préparation de virus, et un jus de chou chinois sain ayant subi le même traitement que les plantes malades pour la purification du virus. Au cours de sa migration, le virus a émis une traînée fluorescente beaucoup plus longue (3 cm) que celle du jus sain (0,5 cm) et plus rapide.

Nous avons comparé, ensuite, la vitesse de migration du RNA du virus de la mosaïque jaune du Navet, extrait au phénol, et celle de la substance libérée spontanément par le virus. La migration a duré 1 h 15 mn dans un champ électrique de 110 V et 30-35 A. Le front de fluorescence s'est déplacé rigoureusement à la même vitesse dans les deux cas, vers l'anode sur une longueur de 3 cm, en donnant une traînée identique. L'immuno-électrophorèse indiquait que la protéine du virus avait migré dans le même sens que le RNA, mais seulement sur une longueur de 1,5 cm.

Il y avait donc de fortes présomptions pour que la substance libérée soit du RNA, mais il était important de montrer si une partie au moins avait conservé son pouvoir infectieux.

Nous avons alors fait migrer le virus pendant 3 h, à la température du laboratoire, dans un champ électrique de 100 V et 65-75 A. La partie médiane de la plaque de gélose était colorée par l'acridine orange alors que les deux parties latérales ne l'étaient pas. La traînée fluorescente s'étalait sur une longueur de 4,5 cm. Nous avons ensuite découpé dans la gélose incolore cinq séries de 12 cubes de 5 mm de côté à partir des alvéoles où le virus avait été déposé. La zone fluorescente intéressait les cubes n°s 1 à 9. Après une nuit de congélation ces cubes ont été inoculés à de jeunes plants de Chou chinois, var. Pet saï et Wong Bok. L'immuno-électrophorèse a montré que la protéine avait migré dans le même sens, mais seulement sur une longueur de 1,5 cm (cubes n°s 1, 2 et 3). La réaction des plantes inoculées avec les cubes n°s 1, 2 et 3 a été assez rapide. De nombreuses lésions locales sont apparues en quelques jours sur les feuilles inoculées, suivies d'une mosaïque visible 14 jours après l'inoculation. La période d'incubation de la maladie a été plus longue chez les plantes inoculées avec les cubes 4, 5 et 6. Elle a atteint trois semaines, et les lésions locales apparues sur les feuilles inoculées étaient beaucoup moins nombreuses. Les cubes 7, 8 et 9 découpés dans le front de la traînée fluorescente n'ont pas provoqué d'infection chez les plantes inoculées. On peut donc distinguer trois zones dans la fluorescence : une zone de migration de la nucléoprotéine infectieuse

déjà plus ou moins dissociée en RNA et protéine (cubes nos 1 à 3), elle est délimitée par la ligne du précipité sérologique. Il vient ensuite une zone intermédiaire (cubes nos 4 à 6) qui correspond à du RNA pur dont une partie est encore infectieuse. Quand on fait migrer du RNA extrait au phénol, c'est cette zone qui est infectieuse. La zone terminale (cubes nos 7 à 9) est du RNA de faible poids moléculaire.

Ces résultats ont été confirmés par des essais de diffusion libre en boîte de Petri. La préparation de virus purifié déposée dans une alvéole creusée dans la gélose a tout d'abord diffusé naturellement à 4° pendant 7 jours, jusqu'à ce que la fluorescence atteigne 12 mm de rayon. La température de 4° permettait de préserver le pouvoir infectieux du RNA libéré tout en ralentissant la diffusion. Puis des prélèvements ont été réalisés à l'emporte-pièce suivant des zones concentriques de 2 mm de largeur, numérotées de 1 à 5. Chaque anneau de gélose, après une nuit de congélation, a été analysé sérologiquement par la méthode de microséroréaction, et inoculé à des plants de Chou chinois var. Pet saï, et Wong Bok. D'après les examens sérologiques, la protéine avait migré jusque dans la zone 3. Les extraits des zones 4 et 5 étaient encore infectieux.

L'instabilité du virus de la mosaïque jaune du Navet au cours de sa diffusion dans un gel, nous a conduit à étudier le comportement d'autres virus sphériques ou en bâtonnets. Les résultats ont été négatifs avec le virus de la mosaïque du Tabac, tandis que le virus du « Southern bean mosaic » donnait une fluorescence qu'il conviendrait d'étudier.

L'intérêt du phénomène que nous avons observé est qu'il s'agit de la libération d'un RNA natif, n'ayant subi aucune altération chimique.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) P. CORNUET et S. ASTIER MANIFACIER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1660.
(2) A. GIERER et G. SCHRAMM, *Nature*, 177, 1956, p. 702.
(3) R. E. F. MATTHEWS, *Virology*, 12, 1960, p. 521.

(*Station de Pathologie végétale, C. N. R. A., Versailles.*

VIROLOGIE. — *Identification immunologique du virion rabique en cultures cellulaires par les anticorps spécifiques conjugués à la ferritine.* Note (*) de MM. **Pascu Atanasiu**, **Gérard Orth**, Mlle **Jacqueline Sisman** et M. **Claude Barreau**, présentée par M. Pierre Lépine.

Des cultures cellulaires BHK 21 C 13, infectées avec deux souches de virus de la rage (rage fixe et rage des rues) ont été examinées en coupes ultrafines au microscope électronique. La spécificité des particules virales observées est démontrée par la fixation des globulines antirabiques conjuguées à la ferritine.

Il a été possible de mettre en évidence dans des coupes de cerveaux de souris [Matsumoto (1), Pinteric et coll. (2)] et de cultures cellulaires infectées par le virus rabique [Almeida et coll. (3)], ainsi que dans des préparations purifiées à partir de cultures [Atanasiu et coll. (4)], des particules virales qu'on assimile au virus rabique; leur forme et leur structure sont voisines de celles des myxovirus. Cependant, la spécificité de ces particules restait à démontrer.

Nous avons utilisé une technique immunologique d'identification au microscope électronique, décrite par Singer (5). Des cultures infectées sont traitées au moyen de globulines anticorps spécifiques conjuguées à la ferritine et examinées au microscope électronique. On peut alors mettre en évidence la réaction antigène-anticorps au niveau des particules virales par la fixation de la ferritine opaque aux électrons.

La technique parallèle des anticorps fluorescents a permis de mettre en évidence l'antigène rabique dans les cellules infectées sous la forme d'inclusions intracytoplasmiques [Kaplan et coll. (6)].

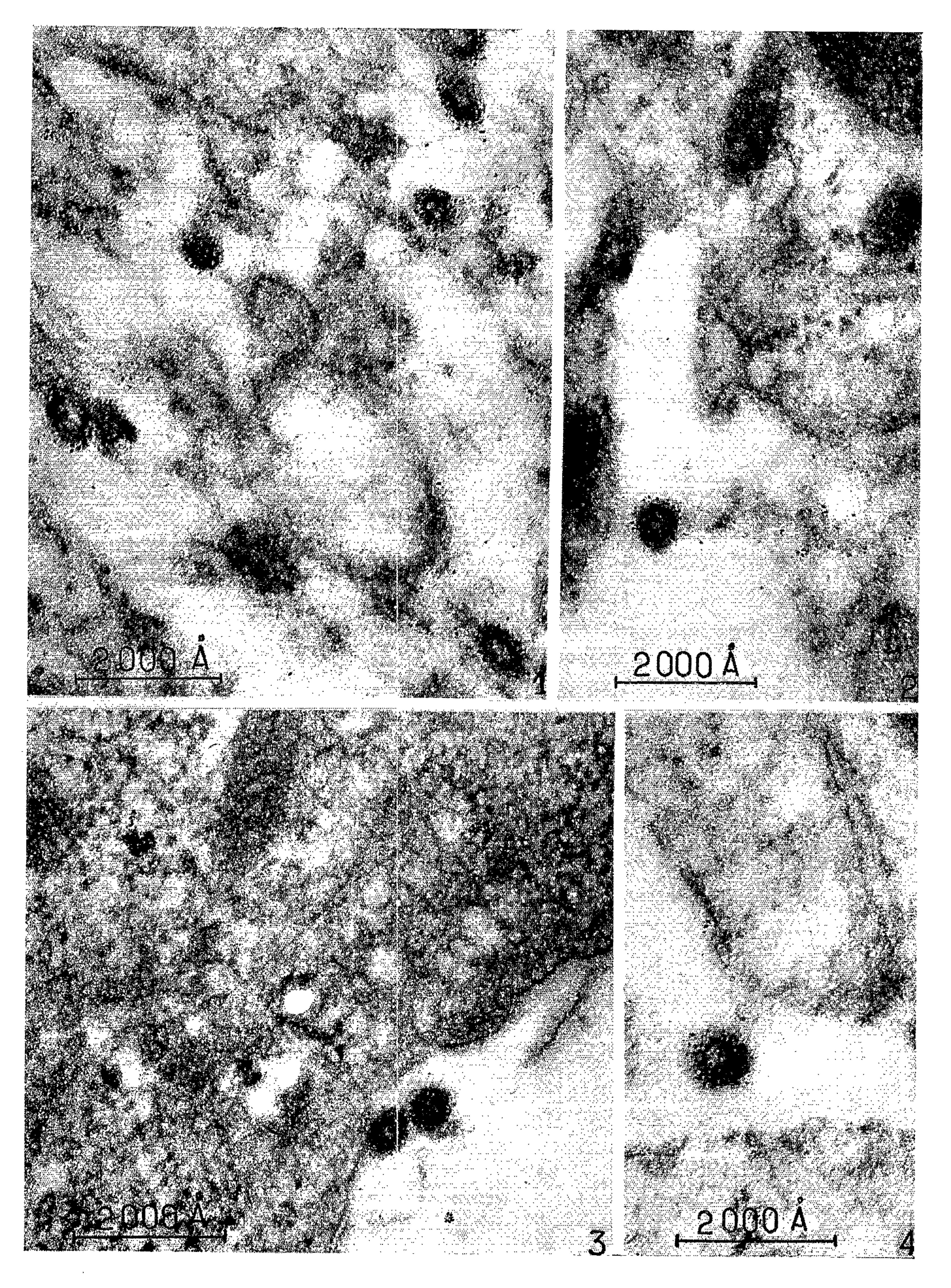
Matériel et méthodes. — La technique de culture des cellules de lignée continue BHK 21 C 13, l'origine des souches de virus employées, leur identification par séroneutralisation et leur titrage sur souris ont été décrites antérieurement [(4), (7), (8), (9)].

La conjugaison des globulines rabiques à la ferritine est réalisée d'après la technique de Singer et Schick (10). Nous avons utilisé des globulines

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Cellules BHK 21 C 13 infectées avec le virus de la rage fixe (souche Pasteur) au 7e jour; présence dans le cytoplasme de virions ayant fixé desglobulines antirabiques conjuguées à la ferritine. (G × 120 000.)

Fig. 2, 3 et 4. — Cellules infectées dans les mêmes conditions; les virions rabiques sont isolés et situés en dehors des cellules, au voisinage de la membrane cellulaire. La ferritine est disposée à la partie externe du virus. (G × 120 000 et 140 000.)


2000 Å
1
2000 Å
2
2000 Å
3
2000 Å
4

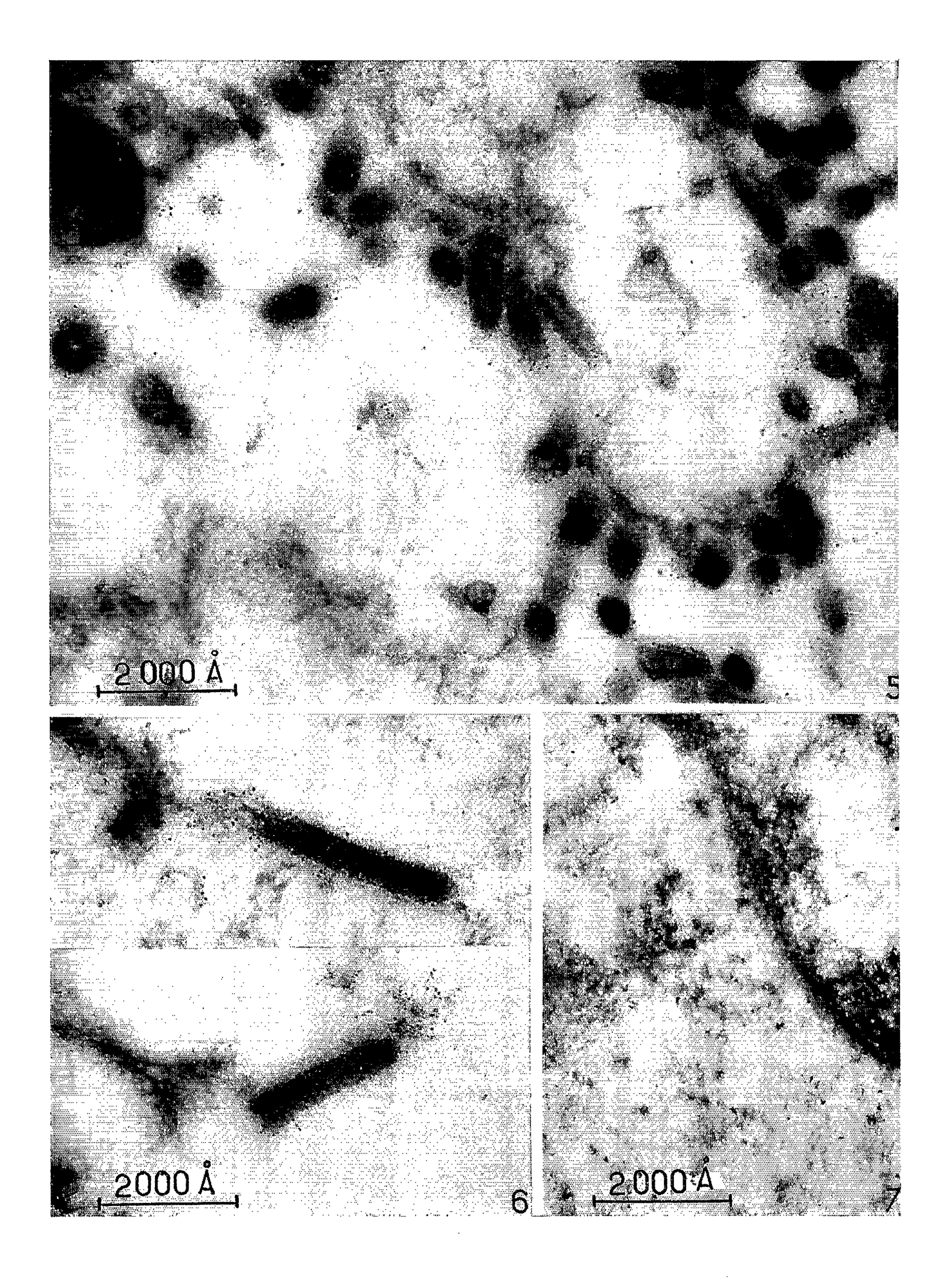

2 000 Å
5
2000 Å
6
2 000 Å
7

Fig. 5. — Cellules BHK 21 C 13 infectées avec une souche de rage des rues adaptée à la culture de tissu, au 12e jour. Présence dans le cytoplasme de particules rondes ou allongées, dont certaines semblent dépendre d'une membrane. Les virions comportent une partie centrale claire, une membrane dense et une enveloppe sur laquelle se sont fixés les anticorps antirabiques conjugués à la ferritine. (G × 120 000.)

Fig. 6. — Forme filamenteuse du virus rabique de la même souche, obtenue dans les mêmes conditions; les filaments sont entourés par la ferritine déposée à leur surface. (G × 120 000.)

Fig. 7. — Portion de cellule témoin non inoculée de même âge. On remarque quelques grains de ferritine dispersés dans le cytoplasme. (G × 120 000.)

rabiques obtenues après un fractionnement par le sulfate d'ammonium selon Coons et coll. ([11]) d'un sérum de cheval hyperimmunisé. Avant utilisation, les globulines conjuguées sont mises en contact pendant 5 mn avec des cellules normales afin de supprimer les éventuelles réactions non spécifiques.

Les cellules infectées et les cellules normales sont lavées à deux reprises avec un soluté physiologique tamponné à pH 7,4; on les détache ensuite à l'aide d'une spatule et on les lave à nouveau deux fois en centrifugeant à faible vitesse. Le culot cellulaire est lentement mélangé à 0,25 ml de solution de globulines conjuguées. On laisse en contact pendant 5 mn à la température du laboratoire ([12]), puis après centrifugation à faible vitesse, on lave à deux reprises avec un soluté physiologique tamponné à pH 7,4. Les cellules sont fixées par l'acide osmique puis déshydratées et incluses dans l'araldite et le méthacrylate selon les techniques habituelles. Les coupes ultrafines sont faites avec un microtome type Sorval (Blum-Porter) et examinées au microscope Siemens EMU à 80 kW.

Le contrôle de l'intégrité des anticorps après conjugaison avec la ferritine est effectué en traitant successivement des décalques de cerveau de souris infectée ou non par les globulines antirabiques ou normales conjuguées à la ferritine, puis par les globulines antirabiques conjuguées à l'isothiocyanate de fluorescéine. Les décalques sont ensuite examinés au microscope en fluorescence.

Résultats. — Les cellules inoculées avec le virus fixe ont été traitées au 7e jour par les globulines conjuguées à la ferritine : le titre du milieu de culture chez la Souris est de $10^{4,6}$ DL_{50} pour 0,03 ml.

Les figures 1, 2, 3 et 4 montrent des particules virales peu nombreuses de forme arrondie ou plus allongée, localisées dans le cytoplasme (*fig.* 1) ou à l'extérieur des cellules (*fig.* 2, 3 et 4). Les particules virales présentent, de l'intérieur vers l'extérieur, une zone claire, une membrane plus opaque et une enveloppe externe peu visible, mais sur laquelle apparaissent fixés les grains de ferritine. Au voisinage des virions on peut distinguer des petits amas de ferritine vraisemblablement fixés sur des protéines spécifiques libres.

La souche des rues a été étudiée au 12e jour après son inoculation; la cytolyse est alors prononcée. La virulence des milieux de culture pour la Souris est supérieure à $10^{4,5}$ DL_{50} au 8e jour, et de $10^{4,4}$ DL_{50} au 12e jour.

Les figures 5 et 6 révèlent la présence, au sein du cytoplasme profondément altéré, de particules de forme variable, dont certaines semblent dépendre d'une membrane. Toutes les particules, et en particulier les formes allongées ont fixé les anticorps conjugués à la ferritine. Elles présentent la triple structure décrite pour le virus rabique fixe.

Dans les cellules non inoculées de même âge on n'observe que rarement des traces diffuses de ferritine.

La spécificité des globulines antirabiques conjuguées à la ferritine est démontré par les résultats rapportés par le tableau I. Le traitement préliminaire par les globulines antirabiques marquées par la ferritine empêche la fixation ultérieure de globulines antirabiques marquées à l'isothiocyanate de fluorescéine.

TABLEAU I.

Contrôle de l'intégrité des globulines anticorps après conjugaison à la ferritine.

N^{os} des lames	1.	2.	3.	4.	5.	6.
1er traitement : 30 mn à 37°	N.F.	A.F.	N	A	-	-
2e traitement : 30 mn à 37°	A.I.	A.I.	A.I.	A.I.	A.I.	N.I.
Fluorescence spécifique	+++	-	+++	-	+++	-

N, globulines normales; A, globulines antirabiques; F, conjugaison à la ferritine; I, conjugaison à l'isothiocyanate de fluorescéine.

La technique d'identification des virus par les anticorps conjugués à la ferritine a été appliquée avec succès au virus de la grippe [Rifkind et coll. (12), Morgan et coll. (13)], au virus grippal incomplet [Morgan et coll. (14)] et au virus de la mosaïque du Tabac [Singer et coll. (10)]. Elle s'avère donc intéressante en raison de sa spécificité pour l'interprétation de particules d'aspect viral rencontrées parfois dans des cellules d'organes [Benedetti, Bernhard, Oberling (15)], et les cultures de tissu [Pearson et Baker (16)] normal ou d'origine maligne.

Nos expériences démontrent que les particules observées dans les cellules infectées par le virus de la rage [(4), (7)] sont bien des virions rabiques.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) T. MATSUMOTO, *Virology*, 17, 1963, p. 198.

(2) L. PINTERIC, P. FENJE et J. D. ALMEIDA, *Virology*, 20, 1963, p. 208.

(3) J. D. ALMEIDA, A. F. HOWATSON, L. PINTERIC et P. FENJE, *Virology*, 18, 1962, p. 147.

(4) P. ATANASIU, P. LÉPINE, J. SISMAN, C. DAUGUET et M. WETTEN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3219.

(5) S. J. SINGER, *Nature*, 183, 1959, p. 1523.

(6) M. H. KAPLAN, Z. FONSEK et H. KOPROWSKI, *Bull. Org. mond. Santé*, 22, 1960, p. 434.

(7) P. Atanasiu, P. Lépine et P. Dragonas, *Ann. Inst. Pasteur*, 105, n° 5, 1963 (sous presse).
(8) P. Atanasiu, P. Lépine et P. Dighé, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1415.
(9) P. Atanasiu et C. Laurent, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2562.
(10) S. J. Singer et A. F. Schick, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 9, 1961, p. 519.
(11) A. H. Coons, H. J. Creech, R. N. Jones et E. Berliner, *J. Immunol.*, 45, 1942, p. 159.
(12) R. A. Rifkind, K. C. Hsu, C. Morgan, B. C. Seegal, A. W. Knox et H. M. Rose, *Nature*, 187, 1960, p. 1094.
(13) C. Morgan, K. C. Hsu, R. A. Rifkind, A. W. Knox et H. M. Rose, *J. exp. Med.*, 114, 1961, p. 825.
(14) C. Morgan, K. C. Hsu et H. M. Rose, *J. exp. Med.*, 116, 1962, p. 553.
(15) L. Benedetti, W. Bernhard et C. Oberling, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2891.
(16) E. H. Pearson et F. R. Baker, *J. Nat. Cancer Inst.*, 27, 1961, p. 793.

(*Institut Pasteur, Paris. Service des Virus.*)

HÉMATOLOGIE. — *Hybridation héréditaire entre deux hémoglobines anormales dans une famille congolaise.* Note de M. **Pierre Marie de Traverse**, Mlle **Marie Louise Coquelet** et M. **Georges Jaeger**, transmise par M. René Fabre.

L'étude d'une famille dont les membres sont porteurs à la fois ou séparément d'hémoglobine S et d'hémoglobine Dα permet de montrer le non-allélisme du gène de cette dernière avec ceux de l'Hb A et l'Hb S; elle apporte un élément nouveau de preuve de la transmission génétique séparée des gènes de la synthèse des chaînes peptidiques α et β. Vraisemblablement les gènes de la chaîne αA et αD sont allèles, de même que ceux de βA et βS.

A l'occasion d'un examen de santé systématique nous avons relevé chez un sujet masculin d'origine congolaise et de race Babua, bien portant et d'aspect biologique normal, une anomalie de l'hémoglobine.

L'électrophorèse de cette hémoglobine sur papier en tampon à pH 9,2, de force ionique 0,02 montre trois composants majeurs répartis comme suit : 38 % en position Hb A, 45 % en position Hb S et 17 % en position Hb C.

Le test de falciformation est positif dans 50 % des hématies (formes trapues). L'étude de la solubilité de l'hémoglobine réduite, selon la technique d'Itano, montre un précipité dans le tampon 2,24 M, caractéristique de Hb S. La chromatographie sur « amberlite I. R. C. 50 » à pH 6 montre trois fractions : en position Hb A, en position Hb S et entre Hb S et Hb C, dont les proportions sont les mêmes que sur l'électrophorégramme. La confrontation de ces résultats prouve sans erreur possible la présence dans les hématies de ce sujet, de Hb A, Hb S et d'une hémoglobine lente inconnue différente de Hb E et Hb C.

Nous avons pensé qu'il pouvait s'agir d'une hybridation naturelle entre Hb S et une autre hémoglobine : Hb x dont l'anomalie serait située sur la chaîne α et qui migrerait à la même vitesse que Hb S, les hybrides étant Hb A et une hémoglobine doublement anormale plus lente que Hb S, suivant le schéma :

$$\underset{\text{Hb S}}{\alpha_2\beta_2^S} + \underset{\text{Hb } x}{\alpha_2^x\beta_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Hb S}}{\alpha_2\beta_2^S} + \underset{\text{Hb } x}{\alpha_2^x\beta_2} + \underbrace{\underset{\text{Hb A}}{\alpha_2\beta_2} + \underset{\text{Hb S}/x}{\alpha_2^x\beta_2^S}}_{\text{Hybrides}}$$

L'enquête familiale actuellement en cours et portant sur trois générations nous a révélé les faits suivants :

Le père du sujet présente une formule identique à celle de son fils : Hb A, 36 %; Hb S, 47 %; Hb x/S, 17 %.

L'hémoglobine de la mère est normale : Hb A. Parmi les membres de la fratrie (11 étudiés sur 13), on trouve trois porteurs de trois fractions hémoglobiniques qualitativement et quantitativement identiques à celles observées chez le premier sujet étudié. Quatre sont des hétérozygotes AS

typiques, l'hémoglobine S représentant en moyenne 45 % du mélange. Quatre sont hétérozygotes pour Hb A et une hémoglobine migrant comme Hb S par électrophorèse et chromatographie, ne provoquant pas de falciformation et dont la solubilité est égale à celle de Hb A. Nous pensons qu'il s'agit d'une hémoglobine « D ». La proportion de cette hémoglobine dans le mélange est de 37 % en moyenne.

Parmi les sujets AD une femme a trois enfants normaux et deux hétérozygotes AD comme elle. Un frère du père est également AD, ainsi qu'une de ses sœurs.

La présence dans cette famille d'hétérozygotes AS et AD est en accord avec l'hypothèse d'une hybridation, sous réserve qu'il s'agisse de Hb « Dα ».

Les porteurs de trois fractions hémoglobiniques posséderaient, en réalité, quatre hémoglobines : Hb A, Hb S et Hb « D » formant la portion majeure et une hémoglobine doublement anormale $\alpha_2^D\,\beta_2^S$.

Nous en avons tenté une démonstration expérimentale en effectuant une hybridation *in vitro* à partir des hétérozygotes AS et A « D » de la famille. Les fractions S et « D » de l'hémoglobine de deux hétérozygotes AS et A"D" sont isolées par une électrophorèse sur bloc d'amidon, puis récupérées par lavage de l'amidon avec du chlorure de sodium 0,02 M. Une partie du mélange Hb S + Hb « D » servira de témoin; l'autre est dialysée pendant 4 h à 4° contre un tampon acétate de sodium; acide acétique 1,5 M à pH 4,7, ensuite pendant 24 h contre un tampon véronal sodique de force ionique 0,02 à pH 9,2.

Le produit final est concentré contre une solution de carbowax à 30 % et soumis à l'électrophorèse sur papier à pH 9,2.

L'électrophorégramme qui en résulte est identique à celui que fournit l'hémoglobine de notre premier sujet avec trois fractions, une en position Hb A, une majeure en position S-D et une plus lente.

Tout se passe donc bien comme s'il y avait identité entre l'hybridation *in vitro* et le phénomène naturel, héréditaire, observé.

La vitesse de migration anodique de la fraction lente est bien en rapport avec la répartition des charges sur les deux paires de chaînes α et β des hémoglobines qui lui donnent naissance α^D et β^S :

$$\alpha_2\beta_2^S + \alpha_2^D\beta_2 \xrightarrow[\text{à pH 4,7}]{\text{dissociation}} \alpha_2 + \alpha_2^D + \beta_2^S + \beta_2$$

$$\xrightarrow[\text{à pH 9,2}]{\text{recombinaison}} \underset{\text{Hb A}}{\alpha_2\beta_2} + \underset{\text{Hb S}}{\alpha_2\beta_2^S} + \underset{\text{Hb D}}{\alpha_2^D\beta_2} + \underset{\text{Hb S/D}}{\alpha_2^D\beta_2^S}$$

Variations de charge par rapport à Hb A : 00   0 +   + 0   + +

L'étude de cette famille dont aucun membre n'a présenté d'accidents cliniquement visibles en rapport avec une hémoglobinose est intéressante à plusieurs points de vue :

1. Toutes les anomalies de l'hémoglobine sont supportées et transmises par le père.

2. Tous les enfants étudiés jusqu'ici présentent une ou plusieurs anomalies de l'hémoglobine.

1. Il est remarquable que deux hémoglobines anormales soient transmises en même temps concurremment avec Hb A. L'anomalie de l'hémoglobine « D » étant sur la chaîne α et celle de l'hémoglobine « S » sur la chaîne β, il faut admettre que les gènes de formation des chaînes α et β agissent indépendamment, avec existence d'un locus α et d'un locus β. On peut, dans ces conditions, parler d'un allélisme entre gènes de constitution des chaînes α ou β, mais non entre Hb A, S ou « D ».

2. Tous les enfants présentent une anomalie. Ce peut être l'effet du hasard. Nous ne devons pas exclure *a priori* l'existence d'une liaison entre les phénomènes qui président à l'arrangement des différentes chaînes des hémoglobines chez le père de telle sorte que la transmission d'une des deux hémoglobines anormales soit quasi constante. Cependant, c'est peu probable. Dans une famille étudiée par Atwater et coll. ([1]) (hybridation entre Hb G et Hb C) les porteurs de quatre fractions hémoglobiniques Hb A, Hb G, Hb C et Hb C/G ont des enfants ne présentant que Hb A.

Les proportions entre Hb A, Hb S, Hb D et Hb (S/D) sont d'une fixité remarquable. Elles sont les mêmes chez le père et les trois enfants. Nous les avons retrouvées dans notre expérience d'hybridation et surtout elles sont du même ordre de grandeur que dans les cas rapportés par Atwater ([1]), Baglioni et Ingram [([2]), ([3])], Raper [([9]), ([10])] où la concentration de l'Hb hybride est respectivement de 16, 15 et 11 %. Signalons toutefois que Mac Curdy et ses collaborateurs ([7]) ont trouvé dans un cas d'hybridation entre Hb C et Hb D des proportions tout à fait différentes (24 % pour Hb C/D).

Ces faits paraissent bien en accord avec l'hypothèse généralement admise qui veut que la synthèse des chaînes α et β se fasse et se transmette héréditairement de façon indépendante de telle sorte qu'on peut se représenter le cas présent de la façon suivante :

Hétéroygotie portant sur la chaîne α : $\alpha^{A} - \alpha^{D}$,
» » β : $\beta^{A} - \beta^{S}$.

Notons que la proportion de Hb A est plus élevée que celle de Hb S/« D ». Nous pensons pouvoir poser l'hypothèse d'une synthèse préférentielle des chaînes α^{A} et β^{A} parfaitement en accord avec l'observation courante de la prédominance de l'hémoglobine normale chez tous les hétérozygotes.

Les auteurs belges au Congo ont mis en évidence des fractions hémoglobiniques très voisines de Hb D, mais s'en différenciant par quelques caractères (Hb P et Hb Stanleyville I et II) [([5]), ([6])]. Ils ont décrit un cas d'hybridation entre Hb S et Hb P.

Les propriétés de notre hémoglobine étudiées jusqu'ici ne nous permettent pas de l'identifier avec l'un de ces trois pigments. En attendant d'en connaître la structure exacte, nous la désignerons suivant les recomman-

dations du IX[e] Congrès international d'Hématologie à Mexico sous le nom de Hb Dα (Paris).

Les observations de ces hybridations naturelles, encore très rares, se multiplieront certainement. Elles nous permettent déjà de montrer que les caractères électrophorétiques ont réuni sous le même vocable « D » des hémoglobines très différentes dont les gènes ne sont même pas allèles.

A côté des hémoglobines, la transmission génétique d'autres chaînes aminées doit donner lieu à des phénomènes du même ordre.

(1) J. ATWATER, I. R. SCHWARTZ et L. M. TOCANTINS, *Blood*, 15, 1960, p. 901-909.
(2) C. BAGLIONI et V. M. INGRAM, *Nature*, 189, 1961, p. 465-467.
(3) C. BAGLIONI et V. M. INGRAM, *B. B. A.*, 48, 1961, p. 253-265.
(4) R. CABANNES et A. PORTIER, in *Abnormal hæmoglobins*, sous la direction de J. H. P. JONXIS et J. F. DELAFRESNAYE, Oxford, Blackwell, p. 61.
(5) P. DHERTE, H. LEHMANN et J. VANDEPITTE, *Nature*, 184, 1959, p. 1133-1135.
(6) J. et C. LAMBOTTE-LEGRAND, J. A. M. AGER et H. LEHMANN, *Rev. Hémat.*, 15, 1960, p. 10-18.
(7) P. R. MC CURDY, H. PEARSON et P. S. GERALD, *J. Lab. Clin. Med.*, 58, 1961, p. 86-94.
(8) B. RAMOT, S. FISHER, D. REMEZ et coll., *Brit. Med. J.*, 1960, p. 1262-1264.
(9) A. B. RAPER et coll., *Brit. Med. J.*, 1960, p. 1257-1262.
(10) A. B. RAPER et coll., *Biochem. J.*, 1960, 10 pages.
(11) E. W. SMITH et J. V. TORBER, *Bull. Johns Hopkins Hosp.*, 102, 1958, p. 38-45.

IMMUNOLOGIE. — *Anticorps mis en évidence par immunofluorescence dans des sérums de Lèpre humaine.* Note (*) de MM. **Félix-Pierre Merklen**, **François Cottenot** et **Paul Galistin**, transmise par M. Henri Bénard.

Le principe de l'immunofluorescence est de mettre en évidence au microscope de fluorescence la fixation sur un antigène figuré d'un anticorps rendu préalablement fluorescent. La technique directe met en contact l'antigène et un sérum dont les globulines, donc les anticorps, ont été électivement conjugués à une substance fluorescente. Une technique indirecte, très utilisée, consiste à recourir aux anticorps antiglobuline humaine développés dans l'immun-sérum d'un lapin et rendus fluorescents pour dépister les globulines-anticorps développées dans un sérum humain et fixées dans un premier temps sur l'antigène figuré correspondant. Sont naturellement à observer les précautions nécessaires pour éviter une fixation non spécifique d'un excès de substance fluorescente sur les protéines de l'antigène figuré.

Nous avons pu ainsi détecter un anticorps antibacillaire dans les sérums de lèpre humaine en utilisant des bacilles de Hansen provenant de frottis de mucus nasal de formes lépromateuses, fixés 10 mn à l'acétone. Mis 30 mn au contact du sérum à étudier, les bacilles sont susceptibles de devenir visibles au microscope de fluorescence en fixant un anticorps présent dans un sérum lépreux et préalablement conjugué à de l'isothiocyanate de fluorescéine (technique directe). Un contact préalable de 30 mn avec un sérum brut, suivi d'un lavage à l'eau physiologique tamponnée pour enlever le sérum, permet de dépister la fixation d'un anticorps antibacillaire par la fluorescence secondairement obtenue en recouvrant le frottis 30 mn d'une goutte d'immun-sérum de lapin renfermant l'antiglobuline humaine rendue préalablement fluorescente (technique indirecte). Au contraire les bacilles restent non fluorescents avec des sérums humains normaux. Ces constatations ont pu être faites avec des sérums hanséniens d'origines diverses, provenant soit de formes lépromateuses, soit même de formes tuberculoïdes.

Le bacille de Hansen n'est pratiquement ni cultivable, ni inoculable en dehors de l'espèce humaine. Aussi en expérimentation de laboratoire, utilise-t-on couramment le bacille dit de la lèpre du Rat ou bacille de Stephansky malgré les caractères très différents des lésions qu'il détermine, mais à cause de ses analogies (morphologie, affinités tinctoriales, impossibilité de développement sur milieu de culture, inoculabilité exclusive à l'espèce intéressée). Le bacille de Stephansky pullule dans les tumeurs qu'il provoque chez le Rat et est ainsi d'obtention et de maniement relativement faciles. Il s'est révélé susceptible de fixer l'anticorps antibacillaire des sérums hanséniens humains, et ainsi de devenir

fluorescent soit directement, soit indirectement avec l'antiglobuline humaine préalablement conjuguée à l'isothiocyanate de fluorescéine; un sérum humain normal ne donne pas ces fluorescences.

Ainsi, bacille de Hansen et bacille de Stephansky semblent l'un et l'autre susceptibles de fixer un anticorps antibacillaire développé dans les sérums de hanséniens, cette fixation étant révélée par immunofluorescence.

Est très généralement admise une indiscutable parenté entre le bacille de Hansen et le bacille de Koch. Dans les sérums de tuberculose évolutive a été retrouvé un anticorps antibacillaire dont la fixation sur le bacille de Hansen ou le bacille de Stephansky est identiquement décelable par immunofluorescence. L'absorption préalable du sérum tuberculeux par une culture de bacille Calmette-Guérin empêche l'immunofluorescence de se produire et fait donc disparaître l'anticorps susceptible de se fixer sur les bacilles lépreux.

Ainsi l'immunofluorescence permet de déceler un anticorps antibacillaire dans les sérums de lèpre humaine et semble indiquer une étroite parenté antigénique entre bacille de Hansen, bacille de Stephansky et bacille de Koch.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(Centre de Recherches léprologiques, Pavillon de Malte, Hôpital Saint-Louis, Paris.)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1963.

Université de Paris. Palais de la Découverte. Série D 85 : *Le physiologiste Johannes Müller*, par Johannes Steudel; Série D 86 : *Ce qu'enseigne l'histoire de la Médecine*, par Marcel Florkin; Série D 87 : *Les savants de la renaissance et les prémisses de la sociologie*, par Waldemar Voisé; Série D 88 : *Les fondements intellectuels de l'introduction des probabilités en physique*, par Charles C. Gillispie; Série D 89 : *Fourcroy* (1755-1809), *sa vie et son œuvre*, par Georges Kersaint; Paris, 1962-1963; 5 fasc. 18cm.

Jan Evangelista Purkinĕ, génie scientifique créateur, par Vladislav Kruta. Prague, Édition d'État de Littérature Médicale, 1962; 1 vol. 21 cm (présenté par M. Alfred Fessard).

Physiologie Végétale, Vol. I, nº 1. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Information et Cybernétique. *Communications et langages*, par MM. M. Aubry, G. Lehmann, A. Moles, P. Guiraud, W. Meyer-Eppler, W. A. Rosenblith, A. Fessard, R. G. Busnel, A. Class, S. Borel-Maisonny, D. B. Fry, G. Perdoncini, J. C. Lafon, B. Vallancien. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Problèmes de mathématiques, par Daniel Dumas de Rauly. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Le contrôle des travaux du bureau par les tables UOC (*Universal Office Controls*). *Une application particulière du MTM*, par MM. H. B. Maynard, William M. Aiken et J. F. Lewis. Paris, Gauthier-Villars, 1963; 1 vol. 24 cm.

Académie des sciences de Biélorussie. *Essai sur l'hypergenèse en géochimie*, par Konstantin Ignat'evntch Loukachev. Minsk, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Introduction à la théorie de la luminescence*, par Boris Ivanovitch Stepanov et Viktor Pavlovitch Gribkovskii. Minsk, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Id. *Mécanisation et automatisation dans la fabrication des machines. Rendement des machines*, par Oleg Smepanovitch Sitnikov. Minsk, 1963; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Académie des sciences d'Azerbaïdjan. *Matériaux du colloque panunioniste sur le problème de la Mer Caspienne*, par B. A. Appolova, K. K. Gioulv, V. G. Zavrieva. Bakou, 1963; 1 vol. 27 cm (en langue russe).

Id. Institut expérimental et clinique de Médecine. *Cancers du pancréas et de la papille de Vater*, par I. M. Toptchibachev. Bakou, 1963; 1 vol. 21,5 cm (en langue russe).

Id. *Clinique pathogenèse et traitement des malades piqués par les serpents venimeux*, par M. N. Soultanov. Bakou, 1963; 1 vol. 19,5 cm (en langue russe).

Id. *Rendement du travail et de son augmentation dans la production du coton d'Azerbaïdjan*. Bakou, 1963; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Id. Institut Potchvovedenija i Agrokhimii. *Caractéristiques agrophysiques des sols de la partie basse de la République d'Azerbaïdjan dans les perspectives de l'exploitation*

des principes d'irrigation et de leur application rationnelle à l'agriculture, par R. G. MAMEDOV. Bakou, 1963; 1 vol. 21 cm (en langue russe).

Université de Kazan. *Calculs tensoriels*, par. P. A. CHIROKOV. 1961; 1 vol. 22,5 cm (en langue russe).

Id. *Sur quelques régularités des systèmes équilibrés*, par S. D. GROMAKOV. 1961; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Académie des sciences de Lettonie. Institut Elektronikii i vytchislitel'noï tekhniki. *Principe de cybernétique technique*, par EDOUARD ALEKSANDROVITCH JAKOUBAÏTIS. Riga, 1962; 1 vol. 23 cm (en langue russe).

Système linéaire d'équations différentielles ordinaires à coefficient périodique et quasi périodique, par N. P. EROUGIN. Minsk, 1963; 1 vol. 22 cm (en langue russe).

Bicentenaire de la fondation de l'École nationale Vétérinaire de Lyon, 1762-1962. Lyon, Sallaz, 1963; 1 vol. 26,5 cm.

Sociedade de Matemática de São Paulo. *Anneaux factoriels*, par P. SAMUEL. Rédaction de ARTIBANO MICALI. São Paulo, A . Oshiro Publicacoes, 1963; 1 vol. 23,5 cm.

Travaux et recherches mathématiques. *Précis d'électromagnétisme théorique*, par PAUL POINCELOT. Préface de LOUIS DE BROGLIE. Paris, Dunod, 1963; 1 vol. 24,5 cm.

La variabilité de la température dans l'Antarctique pendant l'année géophysique internationale 1958, par JULES ROUCH, in *Bulletin de l'Association de géographes français*, 1963; 1 fasc. 24 cm.

Correspondence between Spencer Fullerton Baird and Louis Agassiz-Two pioneer american naturalists, by ELMER CHARLES HERBER. Washington, The Smithsonian Institution, 1963; 1 vol. 23,5 cm.

Faculté des sciences de l'Université de Paris. *Pression maximale des vapeurs du benzène et du cyclohexane aux températures moyennes et calcul de leurs chaleurs spécifiques principales*, par GEORGES DÉJARDIN. Thèse. Paris, Gauthier-Villars, 1948; 1 fasc. 24 cm.

Bulletin de la Société française de physique, nº 123, 1919, p. 2. *Calcul des chaleurs spécifiques des vapeurs du benzène et du cyclohexane par la méthode des cycles de M. Leduc*, par GEORGES DÉJARDIN; 3 feuilles photocopiées, 24 cm.

Journal de physique, série VI, Tome IV, 1923, p. 178 : *Sur l'excitation des spectres du mercure et de l'hélium par des électrons de faible vitesse*, par GEORGES DÉJARDIN; 3 feuilles photocopiées, 24 cm.

Recherches sur l'excitation des spectres des gaz monoatomiques, par GEORGES DÉJARDIN. Thèse. Paris, Masson, 1924; 1 fasc. 23 cm.

Revue d'Optique théorique et instrumentale, tome 3, 1924, p. 277 : *Nouveau spectrographe double destiné à l'étude de l'ultraviolet lointain*, par P. LAMBERT, GEORGES DÉJARDIN et D. CHALONGE; tome 7, 1928, p. 266 : *Spectrographe à un seul prisme « grand modèle » pour l'ultraviolet*, présenté par la maison P. COUPRIE, à Lyon; tome 9, 1930, p. 337 : *Fabrication des cellules photoélectriques*, par GEORGES DÉJARDIN; tome 13, 1934, p. 251 : *Nouvelles lampes à vapeur de mercure à basse pression et haute tension*, construites par la Société Gallois et présentées par GEORGES DÉJARDIN et R. SCHWÉGLER; tome 13, 1934, p. 313 et 353 : *Répartition de l'énergie dans les spectres continus ultraviolets de la molécule d'hydrogène et du cratère positif de l'arc entre électrodes de carbone*, par GEORGES DÉJARDIN et R. SCHWÉGLER; tome 14, 1935, p. 159 : *Nouvel appareil d'éclairage sans ombres portées destiné à l'éclairage du champ opératoire en chirurgie générale*, présenté par la Société Gallois à Lyon; tome 17, 1938 : *Transmission*

spectrale d'écrans absorbants utilisés pour l'étalonnage des plaques en photométrie photographique, par Georges Déjardin et Démètre Cavassilas et *Présentation d'appareils pour la production et la concentration des radiations infrarouges utilisées en chirurgie opératoire*, par Georges Déjardin et René Falgon; tome 18, 1939 : *Comparaison de méthodes de gradation utilisées en spectrophotométrie photographique*, par Daniel Barbier, Démètre Cavassilas, Daniel Chalonge et Georges Déjardin; tome 22, nos 10-12, 1943 : *Définition et mesure de l'activité biologique des sources de rayonnement ultraviolet. Cas des lampes à vapeur de mercure utilisées en biologie et en thérapeutique*, par Georges Déjardin et Raymond Latarjet; *Utilisation des radiations infrarouges en thérapeutique. Données numériques et mesures relatives aux rayonnements et aux sources*, par Georges Déjardin et Raymond Latarjet; 11 extraits 24,5 cm.

Le Journal de physique et le radium, série VI, tome 4, 1923, nº 4 : *Ionisation de l'hélium et excitation des spectres de ce gaz par des électrons de faible vitesse*, par Georges Déjardin; p. 536 : *Nouveau spectrographe double destiné à l'étude de l'ultraviolet lointain*, par P. Lambert, Georges Déjardin et D. Chalonge (photocopie); série VI, tome 7, nº 5, 1926, p. 129 : *Spectres d'étincelle du néon*, par Léon Bloch, Eugène Bloch et Georges Déjardin; tome 15, 1954, p. 46 : *Procédés d'étude spectrophotométrique du proche infrarouge*, par Georges Déjardin, J. Janin, M. Peyron; tome 19, nº 12, 1958, p. 795 : *Photoconductibilité de divers échantillons d'halophosphate de calcium*, par Georges Déjardin, J. Janin et L. Cotton; tome 21, nº 2, 1960, p. 34 : *Déterminations de températures portant sur des tubes électroniques (description et interprétation des observations)*, par Georges Déjardin, G. Mesnard et R. Uzan; tome 24, 1963, p. 84 : *Thermoluminescence et déclin de la luminescence du fluorogermanate de magnésium*, par Joseph Janin, Gilbert Josseron, Jean-Claude Souillat et Georges Déjardin; 7 extraits 27 cm.

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 14 OCTOBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. ROGER HEIM.

INTRODUCTION DE MEMBRES NOUVEAUX.

M. **JEAN ORCEL**, élu membre de la Section de Géologie le 17 juin 1963 en remplacement de M. *Charles Jacob*, décédé, est introduit en séance par M. le Secrétaire perpétuel pour les sciences chimiques et naturelles.

M. le **PRÉSIDENT** donne lecture du décret en date du 31 juillet 1963 approuvant son élection; il lui remet la médaille de Membre de l'Institut et l'invite à prendre place parmi ses Confrères.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce les décès survenus le 8 octobre 1963 : à Strasbourg de M. **GUSTAVE RIBAUD**, et à Neuilly-sur-Seine de M. **LOUIS HACKSPILL**. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

Les allocutions nécrologiques d'usage seront lues en l'une des prochaines séances par M. **JEAN LECOMTE** sur M. **GUSTAVE RIBAUD**, et par M. **GEORGES CHAMPETIER** sur M. **LOUIS HACKSPILL**.

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. le **PRÉSIDENT** signale la présence de M. **JEAN ROSTAND**, de l'Académie Française. Il souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES RÉUNIONS OU CÉRÉMONIES.

M. **JEAN COULOMB** s'exprime en ces termes :

La XIIIe Assemblée générale de l'Union Géodésique et Géophysique Internationale s'est tenue à Berkeley du 19 au 31 août 1963. Environ 2 000 personnes y ont pris part, parmi lesquelles 70 Français.

La subvention allouée par l'Académie des Sciences a permis de couvrir les frais de voyage et de séjour de 11 délégués et d'attribuer, en outre, des frais de séjour à trois autres personnes dont le voyage en Amérique avait été payé par ailleurs.

Les membres de la délégation française ont pris une part active aux discussions scientifiques. Plusieurs délégués français ont été nommés à des postes importants dans les bureaux et comités des sept associations internationales composant l'U. G. G. I. En particulier, les deux secrétaires généraux français, celui de l'Association Internationale de Géodésie et celui de l'Association Internationale de Séismologie et de Physique de l'Intérieur de la Terre, ont été renouvelés dans leurs fonctions. J'ai été moi-même élu Vice-Président de l'Union.

La question des langues employées au cours des débats s'est présentée de façon beaucoup moins satisfaisante. Bien que les deux langues officielles de l'U. G. G. I. soient le français et l'anglais, cette dernière langue a été de beaucoup la plus utilisée.

Certes, sur le plan administratif les règles ont été respectées; notamment les résolutions ont été rédigées dans les deux langues. Sur le plan scientifique, les délégués français ont utilisé la langue française. Mais la quasi unanimité des étrangers, y compris les Russes, soucieux d'être compris de la masse des auditeurs, se sont exprimés en anglais. La situation était particulièrement gênante dans les commissions où le membre français était à peu près seul à employer notre langue et où il était conduit à reprendre ensuite ses interventions en anglais, ou au moins à les résumer dans cette langue.

L'importance du français varie d'ailleurs avec les Associations; en Géodésie, science dans laquelle la France a toujours joué un rôle important, certaines communications étrangères ont été faites en français, d'ailleurs résumées le plus souvent en anglais par un membre du Bureau; mais en Océanographie physique par exemple, discipline relativement jeune, la langue anglaise a été employée à peu près exclusivement.

Ces remarques rejoignent des constatations que chacun de vous a pu faire. Les travaux français sont de plus en plus méconnus, surtout en dehors de l'Europe. Pour bien des disciplines les Américains les ignorent, ainsi qu'il ressort des listes bibliographiques figurant à la fin des articles. Ces listes contiennent souvent des références à des travaux français anciens, connus vraisemblablement par des traductions. Mais les savants français contemporains ne sont généralement cités que pour les Ouvrages qu'ils ont publiés en anglais.

Les prescriptions de l'Académie pour le maintien de la langue française sont essentiellement une méthode de défense passive. Voici quelques suggestions émanant de notre confrère Gougenheim, qui était à mes côtés comme Vice-Président du Comité National de Géodésie et de Géophysique.

En premier lieu, ne conviendrait-il pas de faire connaître quelques travaux français importants par des traductions en anglais ? Une fois leur qualité reconnue, certains étrangers feraient probablement l'effort de lire les autres travaux des mêmes auteurs.

D'un autre côté, ne faudrait-il pas profiter de ce que notre langue est encore appréciée dans bien des pays d'Europe pour y susciter des rencontres entre scientifiques européens, réunions où un équilibre s'établirait plus facilement entre le français et l'anglais ? L'amélioration obtenue pourrait gagner ensuite des réunions plus étendues.

Enfin, en ce qui concerne plus particulièrement l'U. G. G. I., il est regrettable qu'aucune des 13 assemblées générales tenues depuis la fondation de cette Union, il y a une quarantaine d'années, n'ait eu lieu en France. En fait, aucun pays n'a encore émis d'invitation pour la prochaine assemblée qui devrait normalement se tenir en 1966. La charge que représente l'organisation de réunions de plus en plus nombreuses devient véritablement écrasante et un nombre croissant de géophysiciens se demande s'il ne conviendrait pas de scinder l'Union. Ce problème rejoint celui que pose le développement rapide de la Physique spatiale. La création d'une Union spécialisée dans ce domaine a été proposée de divers côtés; je crois savoir que le problème a été agité également au cours de l'Assemblée de l'Union Radio-Scientifique Internationale qui s'est tenue à Tokyo immédiatement après l'Assemblée de Berkeley. Cette Union spatiale pourrait englober l'U. R. S. I., la partie externe de l'Association Internationale de Géomagnétisme et d'Aéronomie, qui se trouverait assez fâcheusement coupée en deux, et la partie solaire de l'Union Astronomique Internationale, dont je laisse à nos confrères astronomes le soin d'apprécier la possibilité de séparation. A Berkeley, l'U. G. G. I. a désigné pour examiner la question une commission temporaire, que j'ai eu l'honneur de présider; une structure définitive a été établie et nous nous trouverons bientôt, je l'espère, devant des suggestions concrètes.

Si d'ici peu de mois il apparaît impossible de réunir, en 1966, l'Union toute entière, une solution provisoire pourrait être de la réunir en trois groupes : Un Groupe Géodésie-Séismologie-Volcanologie, pour la réunion duquel nous pourrions peut-être envisager une candidature française; un Groupe Géomagnétisme; un Groupe Météorologie-Océanographie-Hydrologie scientifique. C'est une question sur laquelle notre Compagnie aurait évidemment à donner son opinion.

Avant de conclure ce compte rendu sans doute un peu long, je tiens à mentionner l'accueil fait à notre délégation par M. Basdevant, Consul général de France et par ses services, en particulier la réception qu'ils ont bien voulu nous offrir et dont nous ne sommes pas près d'oublier l'ampleur et la cordialité.

M. le **Président** entretient l'Académie de l'intérêt qu'il y aurait à ce que l'usage de la langue française dans les réunions et congrès internationaux soit encouragée.

Prennent successivement la parole : MM. **Coulomb**, **Tardi**, **Pruvost**, **Lépine**, **Darrieus**.

La question sera reprise dans un prochain Comité Secret.

CORRESPONDANCE.

Des condoléances sont exprimées par deux correspondants de l'Académie, M. **Georges Déjardin** à l'occasion de la mort de M. *Gustave Ribaud*, Mlle **Marguerite Perey** au sujet de celles de ce dernier et de M. *Louis Hackspill.*

M. **Jean Verne** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par la mort de M. *Gaston Ramon.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Jean Coulomb** s'exprime en ces termes :

Je suis heureux de faire hommage à l'Académie de l'édition anglaise de mon Ouvrage *La constitution physique de la Terre*, paru en France il y a plus de dix ans. *The Physical Constitution of the Earth*, publié par Oliver and Boyd, en est une version complètement refondue par mon élève Georges Jobert et par moi-même. Elle porte bien entendu nos deux noms.

M. **Georges Chaudron** présente la monographie de M. Philippe Albert sur l'*Analyse par radioactivation*, dont il a écrit la préface :

L'emploi des radioisotopes dans l'analyse a pris au cours des dernières années un développement considérable et a donné lieu à de nombreuses applications; non seulement dans les différents domaines de la Chimie et de la Métallurgie, mais également dans les recherches biologiques et médicales. Cette publication intéressera de nombreux lecteurs : tout d'abord les physiciens, chimistes, ingénieurs et biologistes qui désirent compléter leurs connaissances sur les applications de la science nucléaire; il sera très utile également aux chercheurs de nombreuses disciplines. Cette méthode d'analyse se développe dans de nombreux pays où l'on se préoccupe de former des équipes et de créer des moyens de travail.

M. **Louis de Broglie** dépose sur le Bureau de l'Académie *Les hypothèses cosmogoniques* (*théories des cycles cosmiques et des planètes jumelles*), par **Alexandre Dauvillier**, Correspondant de l'Académie, ainsi que les *Éphémérides nautiques pour l'an* 1964, publiés par le Bureau des Longitudes.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

— *Discours prononcé à l'inauguration du nouveau laboratoire d'Embryologie. — Aspects récents d'une induction embryonnaire*, le 25 mars 1963, par M. LOUIS GALLIEN.

— *Spectrographie gamma à grande sensibilité pour sources étendues. Application à la mesure de l'activité du corps humain, du verre et du sol. Géochronométrie par la méthode potassium 40-argon 40*, par BERNARD JOUVE (Thèses, Paris).

— *Compte rendu sommaire du XIVe Comité exécutif*, du Conseil international des Unions scientifiques.

DÉLÉGATIONS.

M. MAURICE FRÉCHET est désigné pour représenter l'Académie à la Cérémonie du 150e anniversaire de la mort de Louis de Lagrange, le 22 octobre à Turin (Italie), en remplacement de M. RENÉ GARNIER empêché.

L'Académie est invitée aux Cérémonies, qui auront lieu les 21, 22, 23 et 24 octobre 1963, à l'occasion du centenaire de la naissance d'ALBERT CALMETTE. MM. ROBERT COURRIER et ROGER HEIM sont délégués.

A 15 h 50 m l'Académie se forme en Comité Secret.

La Séance est levée à 17 h 55 m.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Groupes ordonnés dont les éléments admettent une décomposition jordanienne généralisée.* Note (*) de M. **Dragoș Vaida**, présentée par M. Paul Montel.

On démontre que le groupe additif des éléments hermitiens d'une algèbre A, satisfaisant à (A. S.) et (R.) est un gr. J-o; on obtient des critères de commutativité pour A, à l'aide des conditions imposées au gr. J-o. construit.

Soit A une *-algèbre complexe de Banach à élément unité e [(1), p. 1-2 et 178], H le sous-ensemble des éléments hermitiens et P la fermeture de l'ensemble des sommes finies des éléments de la forme xx^*.

Proposition 1. — *Si l'involution est localement continue au sens de* [(1), p. 180] *et si* $P \cap (-P) = \{0\}$ (A. S.), *alors* A *est une* A^*-*algèbre au sens de* [(1), p. 181]. *Inversement, si* A *est une* A^*-*algèbre, alors l'involution est continue et l'on a* (A. S.).

Dans la suite, sauf mention spéciale, on suppose que l'algèbre A est à involution localement continue; quant à la relation $\leqq$ elle sera toujours l'ordre induit, en vertu de (A. S.), par P dans H. Cet ordre définit sur H une structure d'espace vectoriel réel ordonné de Krein archimédiennement ordonné.

Dans un espace vectoriel réel archimédiennement ordonné, on dira que *la suite* $\{x_n\}$ (r)-*converge vers* x *si* $\exists\, u \geqq 0$, $\forall\, \varepsilon > 0$, $\exists N_\varepsilon$, *avec* $-\varepsilon u \leqq x_n - x \leqq \varepsilon u$, pour $n \geqq N_\varepsilon$. Il est utile de considérer la condition ci-dessous.

(R) *Soit* $\{x_n\}$ *et* $\{y_n\}$, *avec* $x_n, y_n \in H$, *deux suites monotones de même sens; dans ces conditions,*

(R.1) *si* $\{x_n\}$ *est* (r)-*fondamentale, alors elle* (r)-*converge,*

(R.2) *si* (r)-$\lim x_n = x$, (r)-$\lim y_n = y$ *et si pour* $z_n = x_n y_n$, $z_n \in H$ *et la suite* $\{z_n\}$ *est monotone, alors* (r)-$\lim z_n = xy$,

(R.3) (r)-$\lim x_n = x$ *et* $x_n \geqq 0$ *impliquent* $x \geqq 0$.

Proposition 2. — *Si* A *vérifie* (A. S.) *et si* P *est un ensemble conique normal au sens de M. G. Krein* (K.), *alors* (R.) *est satisfaite.*

La signification de l'hypothèse (K.) est mise en évidence par la

Proposition 3. — *Si* A *est à involution continue, alors une condition nécessaire et suffisante afin que* (A. S.) *et* (K.) *soient vérifiées est que l'algèbre soit bi-continuellement* *-*isomorphe à une* C^*-*algèbre au sens de* [(1), p. 181].

Lemme 1. — *Si* $0 \leqq u$ *et* $\|u\| < 1$, *alors* $v = e - u$ *est tel que* $vv' = v'v$, *pour* $v' \geqq 0$, *implique* $vv' \geqq 0$.

PROPOSITION 4. — *Si* A *satisfait aux hypothèses* (A. S.) *et* (R.), *alors pour tout* $u \geqq 0$, *on peut construire une racine carrée* $u^{1/2} \geqq 0$, *telle que* $uu' = u'u$, *pour* $u' \geqq 0$, *implique* $u^{1/2}\, u' = u' u^{1/2}$.

En effet, soit $\{ s_n(x) \}$ la suite des sommes partielles de la série binomiale du radical, écrite pour x et $v = e - u$. On démontre que $\{ s_n(v) \}$ est monotone décroissante et (r)-fondamentale. Si $w = (r)\text{-}\lim s_n(v)$, alors $w \geqq 0$; en utilisant $\{ s_n^2(v) \}$, on déduit que $w^2 = u$.

PROPOSITION 5. — *Si* A *satisfait aux hypothèses* (A. S.), *alors pour tout élément* $h \in \mathrm{H}$, $(h^2)^{1/2} \geqq h$.

La suite $\{ h_n \}$ donnée par $h_1 = e + h^2$ et $h_{n+1} = 1/2\,(h_n + h_n^{-1}\, h^2)$ a un sens et (r)-converge vers $1 = (h^2)^{1/2}$. La conclusion résulte de la relation $h_n \geqq 1$, par passage à la (r)-limite.

THÉORÈME 6. — *Si* A *satisfait aux hypothèses* (A. S.) *et* (R.), *alors* H *est un gr.* J — o, *et l'algèbre* A *est commutative si et seulement si* A *vérifie l'une des conditions équivalentes de la proposition* 5 *de* ([2]).

Démonstration. — La décomposition cherchée est $h = u_h - v_h$, où $u_h = 1/2\,[(h^2)^{1/2} + h]$ et $v_h = 1/2\,[(h^2)^{1/2} - h]$. En effet, en vertu de la proposition précédente, $0 \leqq u_h, v_h$; en tenant compte de ce que $u_h v_h = 0$ et que $xx^* = 0 \Rightarrow x = 0$, on obtient, de la même manière que [([3]), p. 90], l'implication $0 \leqq w \leqq u_h, v_h \Rightarrow w = 0$.

Quant à la nécessité des conditions de la proposition 5 de ([2]), on observe que si l'algèbre est commutative, alors pour toute fonctionnelle linéaire positive extrémale $f[(h^2)^{1/2}] = |f(h)|$ [([4]), p. 8], donc $(h^2)^{1/2} = h \vee -h$, c'est-à-dire que H est réticulé. Inversement si l'une des conditions en question, est vérifiée, alors H est réticulé. En utilisant le résultat de [([5]), p. 645-646], on déduit la commutativité.

Remarque. — Afin d'obtenir le théorème, cité on n'a pas besoin de demander que H soit réticulé; il suffit de vérifier que tous les groupes ordonnés I_f soient filtrants. En effet, on a ce résultat : *si* A *satisfait à* (A. S.) *et si* $\forall f \in \mathrm{S}$, $\forall h \in \mathrm{I}_f$, $\exists\, u, v \in \mathrm{P} \cap \mathrm{I}_f$, *tels que* $h = u - v$, *alors* A *est commutative.*

Le critère de commutativité de ([3]) est un cas particulier du théorème 6. En effet, dans le cas des B*-algèbres, la norme est compatible avec la relation d'ordre, au sens que $0 \leqq u \leqq v \Rightarrow \| u \| \leqq \| v \|$, donc (R.) se trouve vérifiée.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

([1]) C. E. RICKART, *General theory of Banach algebras*, D. Van Nostrand, New York, 1960.
([2]) D. VAIDA, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2053.
([3]) M. FUKAMIYA, Y. MISONOU et Z. TAKEDA, *Tôhoku Math. J.*, 6, n° 1, 1954, p. 89-93.
([4]) R. V. KADISON, *Mem. Amer. Math. Soc.*, 7, 1951.
([5]) PH. C. CURTISS, *Proc. Amer. Math. Soc.*, 9, 1958, p. 643-646.
([6]) D. VAIDA, *I. F. A.*, EC-2, août 1963.

(*Institut de Physique atomique, Bucarest*, B. P. n° 35).

ALGÈBRE. — *Méthode de résolution d'une classe d'équations fonctionnelles linéaires.* Note (*) de M. **Slaviša B. Prešić**, présentée par M. Maurice Fréchet.

1. Soient $\theta_1, \theta_2, \ldots, \theta_n$ des applications biunivoques d'un ensemble donné E sur E lesquelles forment un groupe G de l'ordre n, où θ_1 représente l'application identique. Soient K un corps commutatif donné et F l'ensemble de toutes les fonctions qui appliquent E dans K.

Dans cette Note, nous allons indiquer une méthode de résolution de l'équation fonctionnelle suivante [1] :

$$(1) \quad a_1(x) f(\theta_1 x) + a_2(x) f(\theta_2 x) + \ldots + a_n(x) f(\theta_n x) = 0 \qquad [\theta_i x \equiv \theta_i(x)],$$

où $a_i\,(\in \mathrm{F})$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ sont des fonctions données et $f\,(\in \mathrm{F})$ une fonction inconnue.

Désignons par $\mathrm{P} = \{p_1, p_2, \ldots, p_n\}$ un ensemble de permutations de l'ensemble $\{1, 2, \ldots, n\}$ tel que la correspondance $i \leftrightarrow \theta_i$ $(i = 1, 2, \ldots, n)$ soit un isomorphisme du groupe des permutations P et du groupe G. Soit encore $\mathrm{M} = \{\mathrm{M}_1, \mathrm{M}_2, \ldots, \mathrm{M}_n\}$ l'ensemble des matrices suivantes : $\mathrm{M}_v = \| a_{ij}^v \|$, avec $a_{ij}^v = 1$ pour $j = ip_v$ et $a_{ij}^v = 0$ pour $j \neq ip_v$.

2. Si l'on pose successivement $x, \theta_2 x, \ldots, \theta_n x$, dans l'équation (1), au lieu de x, on obtient un système d'équations qui, dans la forme matricielle, s'écrit

$$(2) \quad \Lambda(x) \begin{Vmatrix} f(x) \\ f(\theta_2 x) \\ \vdots \\ f(\theta_n x) \end{Vmatrix} = 0, \qquad \text{avec} \quad \Lambda(x) = \| a_{ij}(x) \|, \qquad a_{ij}(x) = a_{jp_i^{-1}}(\theta_i x).$$

Les lemmes suivants sont valables :

Lemme 1. — *Il existe au moins une matrice carrée* R (x) *de l'ordre n dont les éléments sont* $b_{ij}(x)$, *avec* $b_{ij} \in \mathrm{F}$, *pour laquelle sont remplies les conditions que voici :*

(C_1) $\Lambda(x)\,\mathrm{R}(x)\,\Lambda(x) + \Lambda(x) = 0$ *pour tout* $x \in \mathrm{E}$;

(C_2) *pour tout* $f\,(\in \mathrm{F})$ *l'égalité*

$$\begin{Vmatrix} g(x) \\ g(\theta_2 x) \\ \vdots \\ g(\theta_n x) \end{Vmatrix} = \mathrm{R}(x) \begin{Vmatrix} f(x) \\ f(\theta_2 x) \\ \vdots \\ f(\theta_n x) \end{Vmatrix} \qquad (x \in \mathrm{E})$$

définit une fonction uniforme $g\,(\in \mathrm{F})$.

LEMME 2. — *Si* $R_0(x)$ *est une matrice remplissant la condition* (C_1) *du lemme* 1, *alors la matrice*

$$R(x) = \sum_{\nu=1}^{n} M_\nu^{-1} R_0(0_\nu x) M_\nu$$

remplit les conditions (C_1) *et* (C_2) *du lemme* 1.

A partir de ces lemmes, on peut prouver le résultat suivant :

THÉORÈME. — *Soit* $R(x)$ *une matrice pour laquelle sont valables les conditions* (C_1) *et* (C_2). *La solution générale de l'équation* (1) *est donnée par*

$$(3)\qquad \begin{Vmatrix} f(x) \\ f(0_2 x) \\ \vdots \\ f(0_n x) \end{Vmatrix} = (R(x)\,A(x) + I) \begin{Vmatrix} g(x) \\ g(0_2 x) \\ \vdots \\ g(0_n x) \end{Vmatrix} \qquad (I,\ \text{matrice unité}),$$

où $g\,(\in F)$ *désigne une fonction quelconque.*

Vu le théorème énoncé et le lemme 2, la résolution de l'équation (1) se ramène à la détermination d'une matrice quelconque $R_0(x)$ pour laquelle est remplie la condition (C_1). Pour obtenir $R_0(x)$ il faut ramener la matrice $A(x)$, à l'aide des transformations élémentaires, à la forme

$$A(x) = P(x)\,D(x)\,Q(x),$$

où $P(x)$, $Q(x)$ sont des matrices régulières, $D(x)$ une matrice diagonale aux éléments 1 ou 0 de sorte que le nombre d'unités soit égal au rang de la matrice $A(x)$.

Dans certains cas, on détermine $R_0(x)$ au moyen du polynome minimal de la matrice $A(x)$.

Exemple 1. — Si dans le corps commutatif K n'est pas $nx = 0$ pour tout x, la solution générale de l'équation

$$f(x) + f(0_2 x) + \ldots + f(0_n x) = 0$$

est

$$f(x) = \frac{1}{n}\Big[(n-1)\,g(x) - g(0_2 x) - \ldots - g(0_n x)\Big],$$

où $g\,(\in F)$ est une fonction quelconque.

On arrive immédiatement à ce résultat à partir de (3), car, dans ce cas, on peut poser $R(x) = -(1/n)\,I$.

Exemple 2. — Dans ce qui suit il s'agit des fonctions réelles de variables réelles.

A l'équation fonctionnelle suivante :

$$(4)\qquad x_1 f(x_1, x_2, x_3) + x_2 f(x_2, x_3, x_1) - (x_1 + x_2) f(x_3, x_1, x_2) = 0$$

correspond la matrice $\mathrm{A}(x)$:

$$\mathrm{A}(x) = \begin{Vmatrix} x_1 & x_2 & -x_1 - x_2 \\ -x_2 - x_3 & x_2 & x_3 \\ x_1 & -x_1 - x_3 & x_3 \end{Vmatrix} \qquad [x = (x_1, x_2, x_3)].$$

Les conditions du lemme 1 sont remplies par la matrice $\mathrm{R}(x)$ suivante :

$$\begin{aligned} \mathrm{R}(x) &= (x_1 + x_2 + x_3)^{-2} (\mathrm{A}(x) - (x_1 + x_2 + x_3)\,\mathrm{I}) \quad \text{si} \quad x_1 + x_2 + x_3 \neq 0, \\ &= -\frac{1}{3} (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)^{-1} \| c_{ij} \|, \quad \text{si} \quad x_1 + x_2 + x_3 = 0 \quad \text{et} \quad x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \neq 0, \\ &= 0 \quad \text{si} \quad x_1 = x_2 = x_3 = 0, \end{aligned}$$

avec

$$c_{ij} = x_j \qquad (i, j = 1, 2, 3).$$

Selon (3), la solution générale de l'équation (4) est donnée par

$$\begin{aligned} f(x_1, x_2, x_3) &= (x_1 + x_2 + x_3)^{-1} [x_3 g(x_1, x_2, x_3) + x_1 g(x_2, x_3, x_1) + x_2 g(x_3, x_1, x_2)] \\ & \qquad \text{si} \quad x_1 + x_2 + x_3 \neq 0, \\ &= (x_1^2 + x_2^2 + x_3^2)^{-1} [(x_2^2 + x_3^2)\, g(x_1, x_2, x_3) \\ & \qquad - x_1 x_2 g(x_2, x_3, x_1) - x_1 x_3 g(x_3, x_1, x_2)] \\ & \qquad \text{si} \quad x_1 + x_2 + x_3 = 0 \quad \text{et} \quad x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 \neq 0, \\ &= g(0, 0, 0) \qquad \text{si} \quad x_1 = x_2 = x_3 = 0, \end{aligned}$$

où g est une fonction quelconque.

Les démonstrations et les développements des résultats énoncés dans cette Note seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) Dans la monographie : M. GHERMĂNESCU, *Ecuatii funcţionale*, Bucarest, 1960, p. 430-407, est traité le cas dans lequel le groupe G est cyclique.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Contribution à l'analyse harmonique sur un groupe topologique quelconque.* Note (*) de M. **Silviu Teleman**, présentée par M. Paul Montel.

Dans cette Note, nous formulons quelques résultats concernant une algèbre de Banach associée à un groupe topologique séparé quelconque. Cette algèbre est une algèbre de mesures, et elle est analogue à l'algèbre de mesures, connue dans le cas des groupes compacts ([1]). D'après le théorème 9, formulé ci-dessous, l'algèbre que nous allons construire est aussi une généralisation de l'algèbre groupale, connue dans le cas des groupes localement compacts [([1]), ([2]), ([3])]. Nous faisons la construction au moyen d'une compactification de l'espace topologique du groupe donné. Cette compactification a été introduite dans ([1]), et appelée compactification naturelle du groupe. En conclusion, nous énonçons quelques problèmes que nous n'avons encore pu résoudre.

A côté des travaux cités, nous avons utilisé aussi les Ouvrages [([5]), ([6])] sur la théorie des espaces et groupes topologiques, et [([7]), ([8])], sur la théorie des espaces vectoriels ordonnés.

1. Soit G, un groupe topologique séparé quelconque, e son élément neutre, $\mathfrak{U}_d$ et $\mathfrak{U}_s$ respectivement la structure uniforme droite et gauche du groupe. Soit $C_d(G)$ l'algèbre de Banach complexe des fonctions complexes, bornées, définies sur G, qui sont fonctions uniformément continues par rapport à $\mathfrak{U}_d$, douée des opérations algébriques habituelles et normée avec

$$\|\varphi\| = \sup_{x\in G} |\varphi(x)|, \qquad \varphi \in C_d(G).$$

On démontre aisément que $C_d(G)$ est une algèbre commutative, complètement régulière, avec élément unité. Soit Σ_d l'espace des idéaux maximaux de $C_d(G)$. Alors, conformément à un théorème connu de I. M. Gelfand et M. A. Neumark ([3]), l'algèbre $C_d(G)$ s'identifie canoniquement (par un isomorphisme) avec $C(\Sigma_d)$, l'algèbre des fonctions complexes, continues, définies sur l'espace compact Σ_d.

Théorème 1. — *L'espace du groupe* G *peut être plongé canoniquement dans* Σ_d, *par un homéomorphisme, comme sous-espace partout dense.*

Soit $T_a : x \to ax$, $x \in G$, la translation à gauche sur G, correspondant à l'élément $a \in G$.

Théorème 2. — *Toute translation à gauche* $T_a (a \in G)$ *peut être prolongée univoquement, par continuité, de* G *à* Σ_d, *en tenant compte du plongement canonique* $G \subset \Sigma_d$. *L'application* U_a *obtenue de cette manière est un homéomorphisme de l'espace* Σ_d *sur lui-même.* $U : a \to U_a$ *est un groupe effectif d'homéomorphismes de* Σ_d *et l'application* U *est un isomorphisme de* G *dans*

le groupe des homéomorphismes de Σ_d. La topologie du groupe G *correspond, par cet isomorphisme, à la topologie de la convergence uniforme sur Σ_d.*

Soit V_a l'automorphisme de l'algèbre de Banach $C(\Sigma_d)$, engendré par l'homéomorphisme U_a suivant la formule

$$(V_a\varphi)(x) = \varphi(U_a^{-1}x) \qquad (x \in \Sigma_d,\ a \in G).$$

THÉORÈME 3. — *L'application* $V : a \to V_a$ *est un isomorphisme du groupe* G *dans le groupe des automorphismes de l'algèbre* $C(\Sigma_d)$. *Par cet isomorphisme, la topologie du groupe* G *correspond à la topologie de la convergence simple sur* $C(\Sigma_d)$.

Soit $\varphi \in C(\Sigma_d)$ et soit f_φ la fonction définie sur $G \times G$ par la formule

$$f_\varphi(x, y) = \| V_x\varphi - V_y\varphi \| \qquad (x, y \in G).$$

THÉORÈME 4. — *Pour tout* $\varphi \in C(\Sigma_d)$ *la fonction* f_φ *est une semi-distance bornée, continue, invariante à gauche, sur le groupe* G. *Réciproquement, toute semi-distance ayant ces propriétés peut être obtenue de cette manière.*

2. Soit $R_d(G) = C_R(\Sigma_d)$ la sous-algèbre réelle de $C_d(G) = C(\Sigma_d)$, formée de toutes les fonctions réelles de $C_d(G)$. $R_d(G)$ est un espace vectoriel réel ordonné, avec la relation d'ordre habituelle.

Soit $C^*(\Sigma_d)$ le dual (de Banach) de l'espace complexe $C(\Sigma_d)$, $C_R^*(\Sigma_d)$ le dual (de Banach) de l'espace de Banach réel $C_R(\Sigma_d)$. Alors

$$C_R^*(\Sigma_d) \subset C^*(\Sigma_d)$$

et tout $f \in C^*(\Sigma_d)$ ($f \in C_R^*(\Sigma_d)$) s'identifie canoniquement à une mesure de Radon complexe (réelle) sur Σ_d. On sait que si nous ordonnons $C_R^*(\Sigma_d)$ avec la relation d'ordre duale, $C_R^*(\Sigma_d)$ devient un L-espace. Alors, d'après un théorème de S. Kakutani ([8]), $C_R^*(\Sigma_d)$ est isomorphe et isométrique à l'espace $L_R^1(S, \mu)$ formé avec toutes les fonctions réelles, sommables sur S par rapport à μ, où S est un espace localement compact et μ est une mesure de Radon positive, définie sur S. $C^*(\Sigma_d)$ est canoniquement isomorphe et isométrique à $L^1(S, \mu)$.

Soit $W_a = (V_a^*)^{-1}$, où V_a^* est l'adjoint de l'opérateur V_a, $a \in G$. Évidemment, l'application $a \to W_a$ est un isomorphisme de G dans le groupe des isométries de l'espace $C^*(\Sigma_d)$. Nous conservons la même notation pour l'opérateur de $L^1(S, \mu)$, qui correspond à l'opérateur W_a par l'identification de cet espace avec $C^*(\Sigma_d)$.

THÉORÈME 5. — *Pour tout* $a \in G$, W_a *est engendré par un homéomorphisme* X_a *de l'espace* S *sur lui-même, suivant la formule*

$$(W_a f)(x) = f(X_a^{-1}x) \qquad (f \in L^1(S, \mu),\ x \in S),$$

presque partout par rapport à la mesure μ. *La mesure* μ *est invariante par rapport à* X_a, $a \in G$. *L'algèbre* $C(\Sigma_d)$ *est isomorphe et isométrique à une sous-algèbre de* $L^\infty(S, \mu)$.

3. Soit $f \in C^{\star}(\Sigma_d)$, $a \in G$, $\varphi \in C(\Sigma_d)$. Alors la fonction $\Omega_f \varphi$ définie sur G par la formule

$$(\Omega_f \varphi)(a) = (f, V_a^{-1} \varphi),$$

appartient à $C_d(G)$. Si $f_1, f_2 \in C^{\star}(\Sigma_d)$, nous posons

$$(f_1 \star f_2, \varphi) = (f_1, \Omega_{f_2} \varphi) \qquad [\varphi \in C(\Sigma_d)].$$

Soit e la mesure sur Σ_d définie par la formule

$$(e, \varphi) = \varphi(e) \qquad [\varphi \in C_d(G)].$$

Alors $e \star f = f \star e = f$, pour tout $f \in C^{\star}(\Sigma_d)$. Nous appelons la fonctionnelle $f_1 \star f_2$ *convolution* de f_1 et f_2. La convolution a toutes les propriétés de la multiplication.

THÉORÈME 6. — *L'espace de Banach* $C^{\star}(\Sigma_d)$, *avec la convolution comme multiplication, est une algèbre de Banach avec élément unité.* $C^{\star}_R(\Sigma_d)$ *en est une sous-algèbre réelle.* $C^{\star}(\Sigma_d)$ *est commutative si, et seulement si, le groupe* G *est commutatif.*

4. Considérons maintenant l'espace $L^2(S, \mu)$. A la représentation $a \to X_a$, $a \in G$, du groupe G correspond une représentation unitaire (non nécessairement continue) $a \to Y_a$ par la formule

$$(Y_a f)(x) = f(X_a^{-1} x) \qquad [a \in G, f \in L^2(S, \mu), x \in S].$$

On en tire le résultat suivant :

THÉORÈME 7. — *Dans* $C^{\star}(\Sigma_d)$ *il existe un sous-espace linéaire, dense dans la topologie forte, dans lequel un produit scalaire invariant est défini.*

5. Supposons maintenant que $\mathfrak{U}_s = \mathfrak{U}_d$. Alors $x \to x^{-1}$, $x \in G$, est un automorphisme de la structure uniforme du groupe. Cette application peut être prolongée univoquement, par continuité, jusqu'à un homéomorphisme de l'espace Σ_d sur lui-même.

En posant $\varphi^{\star}(x) = \overline{\varphi(x^{-1})}$, $x \in G$, $\varphi \in C_d(G)$, on obtient une involution dans $C_d(G)$. Pour toute fonctionnelle $f \in C^{\star}(\Sigma_d)$, notons avec $f^{\star}$ la fonctionnelle définie sur $C(\Sigma_d)$ par la formule

$$(f^{\star}, \varphi) = \overline{(f, \varphi^{\star})} \qquad [\varphi \in C(\Sigma^d)].$$

THÉORÈME 8. — *Si l'on a* $\mathfrak{U}_s = \mathfrak{U}_d$, *alors l'application* $f \to f^{\star}$ *est une involution dans* $C^{\star}(\Sigma_d)$.

6. Soit G un groupe topologique localement compact et $L^1(G)$ l'algèbre groupale de G.

THÉORÈME 9. — *Si* G *est localement compact, alors l'algèbre* $L^1(G)$ *est canoniquement isomorphe à une sous-algèbre de* $L^1(S, \mu)$. *Si* $\mathfrak{U}_s = \mathfrak{U}_d$, *alors cet isomorphisme est symétrique.*

THÉORÈME 10. — *Si le groupe* G *est compact, alors l'algèbre* $L^1(S, \mu)$ *est canoniquement isomorphe à l'algèbre de mesures* M(G) *de* G.

7. PROBLÈMES A RÉSOUDRE.

1° L'algèbre $L^1(S, \mu)$ est-elle semi-simple ? Nous croyons que la réponse est positive.

2° Peut-on définir une involution dans $L^1(S, \mu)$ dans le cas général, de telle manière que si le groupe G est localement compact, alors l'involution dans $L^1(G)$ coïncide avec l'involution dans $L^1(S, \mu)$, en tenant compte du plongement canonique de $L^1(G)$ dans $L^1(S, \mu)$?

3° Peut-on construire une théorie de réduction dans l'espace $L^1(S, \mu)$, en utilisant la théorie de réduction pour la représentation unitaire $a \to Y_a$ du groupe G dans l'espace $L^2(S, \mu)$?

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(1) C. E. RICKART, *General theory of Banach algebras*, New York, Toronto, London, 1960.
(2) L. H. LOOMIS, *An introduction to abstract harmonic analysis*, New York, 1953.
(3) M. A. NEUMARK, *Anneaux normés*, Moscou, 1956 (en russe).
(4) S. TELEMAN, *Ann. scient. Éc. Norm. Sup.*, (3), 74, fasc. 4, 1957, p. 319-339.
(5) N. BOURBAKI, *Topologie générale*, livre III, Paris.
(6) L. S. PONTRJAGIN, *Groupes continus*, Moscou, 1954 (en russe).
(7) B. Z. VOULIH, *Introduction à la théorie des espaces semi-ordonnés*, Moscou, 1961 (en russe).
(8) M. M. DAY, *Normed linear spaces*, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958.

ÉQUATIONS AUX DÉRIVÉES PARTIELLES. — *Une condition nécessaire et suffisante pour la validité de l'alternative de Fredholm dans le cas de problèmes de Dirichlet et de systèmes elliptiques.* Note (*) de MM. **Charles Kalik** et **Paul Szilágyi**, présentée par M. Jean Leray.

1. Considérons le problème de Dirichlet suivant :

$$(1)\qquad \mathcal{L}_i u = \sum_{j=1}^{2} \sum_{k+l\leq 2} a_{ij}^{kl}(x) \frac{\partial^{k+l} u_j}{\partial x_1^k \partial x_2^l} = f_i(x) \qquad \{ i = 1, 2;\ x = (x_1, x_2) \in \Omega \},$$

$$(2)\qquad u_j|_{\Gamma} = 0 \qquad (j = 1, 2),$$

où $a_{ij}^{kl}(x)$ sont des fonctions réelles et continues dans le domaine borné Ω du plan x_1, x_2, Γ est la frontière du Ω, $f_i(x)$ $(i = 1, 2)$ sont également des fonctions réelles de carrés sommables. Nous admettons que chaque point $x \in \Gamma$ ait un voisinage sur Γ, qui peut être représenté dans un système local de coordonnées avec une fonction qui a les dérivées première et seconde continues.

On sait que l'alternative de Fredholm pour le problème (1)-(2) n'est pas toujours valable. Plusieurs articles décrivent des classes de systèmes elliptiques et, pour ces systèmes, des conditions suffisantes, parfois aussi nécessaires, pour que le problème de Dirichlet soit de type Fredholm [1], [2], [3], [5].

Nous allons indiquer ici une condition nécessaire et suffisante pour la validité de l'alternative de Fredholm dans le cas du problème (1)-(2), sans faire aucune autre restriction sur le système.

Voici donc le théorème de base et la remarque qui s'y rattache.

Théorème 1. — *Les conditions nécessaires et suffisantes pour que le problème* (1)-(2) *soit de type Fredholm sont les suivantes :*

a. (1) *doit être elliptique dans* $\overline{\Omega}$;

b. pour aucun $x \in \Gamma$ *les matrices*

$$(3)\qquad \begin{pmatrix} P_{11}(x;\,1,\,z_1) & P_{12}(x;\,1,\,z_1) \\ P_{21}(x;\,1,\,z_1) & P_{22}(x;\,1,\,z_1) \end{pmatrix}, \qquad \begin{pmatrix} P_{11}(x;\,1,\,z_2) & P_{12}(x;\,1,\,z_2) \\ P_{21}(x;\,1,\,z_2) & P_{22}(x;\,1,\,z_2) \end{pmatrix}$$

ne doivent pas être proportionnelles. Ici z_1 *et* z_2 *sont les racines de l'équation caractéristique* $\mathfrak{T}(x;\,1,\,z) = 0$ *situées dans le demi-plan complexe* $\operatorname{Im} z > 0$.

Nous avons noté

$$(4)\qquad P_{ij}(x;\,\xi_1,\,\xi_2) = \sum_{k+l=2} a_{ij}^{kl}(x)\,\xi_1^k \xi_2^l$$

et

$$(5)\qquad \mathfrak{T}(x;\,\xi_1,\,\xi_2) = \begin{vmatrix} P_{11}(x;\,\xi_1,\,\xi_2) & P_{12}(x;\,\xi_1,\,\xi_2) \\ P_{21}(x;\,\xi_1,\,\xi_2) & P_{22}(x;\,\xi_1,\,\xi_2) \end{vmatrix}.$$

Remarquons que si la condition *b* est satisfaite, alors la même condition est satisfaite aussi pour les racines $\bar{z}_1$ et $\bar{z}_2$ de l'équation $\mathfrak{T}(x;\,1,\,z) = 0$.

Le théorème 1 résulte de l'inégalité

$$|u|_2^2 \leq K(\|\mathcal{L}_1 u\|^2 + \|\mathcal{L}_2 u\|^2 + \|u\|^2) \tag{6}$$

pour les fonctions $u(x)$ qui s'annulent sur Γ et ont toutes leurs dérivées premières et secondes généralisées de carrés sommables. Ici

$$\|u\|^2 = \iint_\Omega \{|u_1|^2 + |u_2|^2\}\, d\Omega; \qquad |u|_2^2 = \sum_{k+l\leq 2} \left\| \frac{\partial^{k+l} u}{\partial x_1^k\, \partial x_2^l} \right\|^2.$$

La voie qu'on suit pour passer de l'inégalité (6) au théorème 1 est connue.

2. Notre tâche principale a été la démonstration du théorème suivant :

Théorème 2. — *Les conditions données par le théorème* 1 *sont nécessaires et suffisantes pour l'existence d'une constante* K *telle que l'inégalité* (6) *soit vraie pour chaque* $u \in \dot{W}_2^{(2)}(\Omega)$.

Ici $\dot{W}_2^{(2)}(\Omega)$ *est l'espace des fonctions qui s'annulent sur* Γ, *et ont toutes les dérivées premières et secondes généralisées de carrés sommables.*

Le lemme suivant joue un rôle essentiel :

Lemme. — *Si le système* (1) *ne contient ni les fonctions inconnues, ni leurs dérivées du premier ordre, et si les* a_{ij}^{kl} *sont des constantes réelles, alors les conditions formulées dans le théorème* 1 *sont nécessaires et suffisantes pour que l'inégalité* (6) *soit valable pour chaque* $u \in \tilde{W}_2^{(2)}(\Omega^\star)$.

Ici $\Omega^\star$ *est un domaine de forme spéciale, à savoir un domaine limité par un segment de droite* Γ_1 *situé sur l'axe* x_1, *et par la courbe* Γ_2 *située dans le demi-plan* $x_2 > 0$. $\tilde{W}_2^{(2)}(\Omega^\star)$ *désigne les fonctions de* $\dot{W}_2^{(2)}(\Omega^\star)$ *qui s'annulent sur* Γ *et au voisinage de* Γ_2.

Pour démontrer la suffisance des conditions du lemme on prouve d'abord l'inégalité

$$\mathcal{J}(\xi_1) = \int_{-\infty}^{\infty} \{|(\mathcal{L}_1 u)^\star|^2 + |(\mathcal{L}_2 u)^\star|^2\}\, d\xi_2 \geq |\xi_1| \sum_{i,j=1}^{2} \tau_{ij} w_i \overline{w}_j \tag{7}$$

où $(\mathcal{L}_i u)^\star$ est la transformée de Fourier de $\mathcal{L}_i u$ et

$$w_j(\xi_1) = -\frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma_1} e^{-x_1 \xi_1} D_2 u_j(x_1, 0)\, dx_1.$$

La forme quadratique dans (7) est définie positive si les conditions du lemme sont satisfaites.

Nous avons

$$\|\mathcal{L}_1 u\|^2 + \|\mathcal{L}_2 u\|^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{J}(\xi_1)\, d\xi_1.$$

Vu que la forme quadratique dans (7) est définie positive et que les polynomes qui paraissent dans les calculs sont homogènes, on obtient

$$|u|_2^2 \leq K(\|\mathcal{L}_1 u\|^2 + \|\mathcal{L}_2 u\|^2).$$

Pour démontrer la nécessité de ces conditions on montre que les fonctions

$$g_{11}(x, \varepsilon) = (x_1 + z_1 x_2 + i\varepsilon)^{\frac{1}{2}}, \qquad g_{12} = \alpha g_{11} \qquad \left(\alpha = -\frac{P_{11}(x;\ 1,\ z_1)}{P_{12}(x;\ 1,\ z_1)}\right)$$

et

$$g_{21}(x, \varepsilon) = (x_1 + z_2 x_2 + i\varepsilon)^{\frac{1}{2}}, \qquad g_{22} = \alpha g_{21}$$

quand $z_1 \neq z_2$ et de même

$$g_{11}, \quad g_{12}; \qquad g_{21} = x_2 \frac{\partial g_{11}}{\partial x_2}, \qquad g_{22} = \alpha g_{21}$$

quand $z_1 = z_2$, sont solutions du système homogène précisé. Ici z_1 et z_2 sont des racines de l'équation caractéristique. A l'aide de ces solutions il est facile à construire une famille des fonctions $\{u_\varepsilon\}$ de $\tilde{\dot{W}}_2^2(\Omega^*)$ telles que le deuxième membre du (6) demeure borné et le premier non borné quand $\varepsilon \to 0$ si $\operatorname{Im} z_1 . \operatorname{Im} z_2 > 0$.

De ce cas particulier on passe au cas général, c'est-à-dire à la démonstration du théorème 2, en démontrant les affirmations suivantes :

La condition nécessaire et suffisante pour qu'à un point $x \in \Omega$ corresponde un voisinage $V(x)$ de sorte que l'inégalité (6) soit vraie pour chaque $u \in \dot{W}_2^{(2)}(\Omega) \cap \mathring{W}_2^{(2)}(V)$ est que le système (1) soit elliptique dans x.

La condition nécessaire et suffisante pour qu'à un point $x \in \Gamma$ corresponde un voisinage $V(x)$ de sorte que l'inégalité (6) soit vraie pour chaque $u \in \dot{W}_2^{(2)}(\Omega) \cap \mathring{W}_2^{(2)}(V)$ est que le système (1) soit elliptique dans x, et la condition b du théorème 1 soit satisfaite pour ce point $x \in \Gamma$.

La condition nécessaire et suffisante pour que (6) ait lieu quand $u \in \dot{W}_2^{(2)}(\Omega)$ est que chaque $x \in \overline{\Omega}$ ait un voisinage $V(x)$ tel que (6) soit vraie pour $u \in \dot{W}_2^{(2)}(\Omega) \cap \mathring{W}_2^{(2)}(V)$.

Ici $\mathring{W}_2^{(2)}(\Omega)$ désigne l'ensemble des fonctions de $\dot{W}_2^{(2)}(\Omega)$ qui ont support compact dans Ω.

(*) Séance du 16 septembre 1963.

(1) M. I. Visik, *Mat. Sbornik*, 29, 1951, p. 615.
(2) M. Schechter, *Comm. Pure and Appl. Math.*, 12, 1959, p. 561.
(3) E. V. Zolotareva, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 132, 1960, p. 751.
(4) P. Szilágyi, *Studii şi Cercetări de Mat.*, Cluj, XIII, 1962.
(5) C. Kalik et P. Szilágyi, *Mathematica*, Cluj (sous presse).

(*Sts. Ştefan O. Josif Nv. 1 Cluj, Roumanie.*)

MÉCANIQUE. — *Résonance non linéaire d'un circuit série à ferrite.* Note (*) de MM. **Lefteri Sidériadès** et **Robert Bouc**, présentée par M. Louis de Broglie.

On utilise une méthode d'étude, à la fois analytique et graphique, qui nous a été suggérée par un travail de P. Kalantaroff (1). Cette méthode est appliquée à un résonateur série LRC comprenant un ferrite. La mise en évidence du rôle très important que prennent les pertes hystérétiques aux très basses fréquences où se produisent les sauts nous a permis d'obtenir une excellente concordance entre les résultats théoriques et les mesures expérimentales effectuées sur un matériau magnétique à faibles pertes.

1. *Étude théorique.* — On applique la loi d'Ohm à un résonateur série LRC excité par un générateur sinusoidal $E\cos\omega t$. L'élément non linéaire est constitué par la self dont le noyau de ferrite est saturé, et sa caractéristique $u_L = f(I)$ à vide, à une fréquence arbitraire ω_1 (u_L, tension purement réactive aux bornes de la self; I, amplitude du courant) a la forme connue d'une courbe de première aimantation d'un matériau magnétique.

P. Kalantaroff, qui étudiait la non-linéarité des transformateurs dont les enroulements à basse tension étaient ouverts, suppose que cette caractéristique répond à l'équation

$$u_L = LI\omega_1,$$

ω_1, pulsation fixe pendant le relevé de la caractéristique $u_L(I)$; c'est-à-dire que le régime dynamique établi dans le résonateur est sinusoïdal, bien que $L(I)$ soit une fonction non linaire. La courbe de résonance, où ω est explicité en fonction de I, s'écrit alors

$$\frac{\omega}{\omega_1} = \sqrt{\frac{E^2 - R^2I^2}{4u_L^2} + \frac{\omega_0^2}{\omega_1^2}} \pm \sqrt{\frac{E^2 - R^2I^2}{4u_L^2}},$$

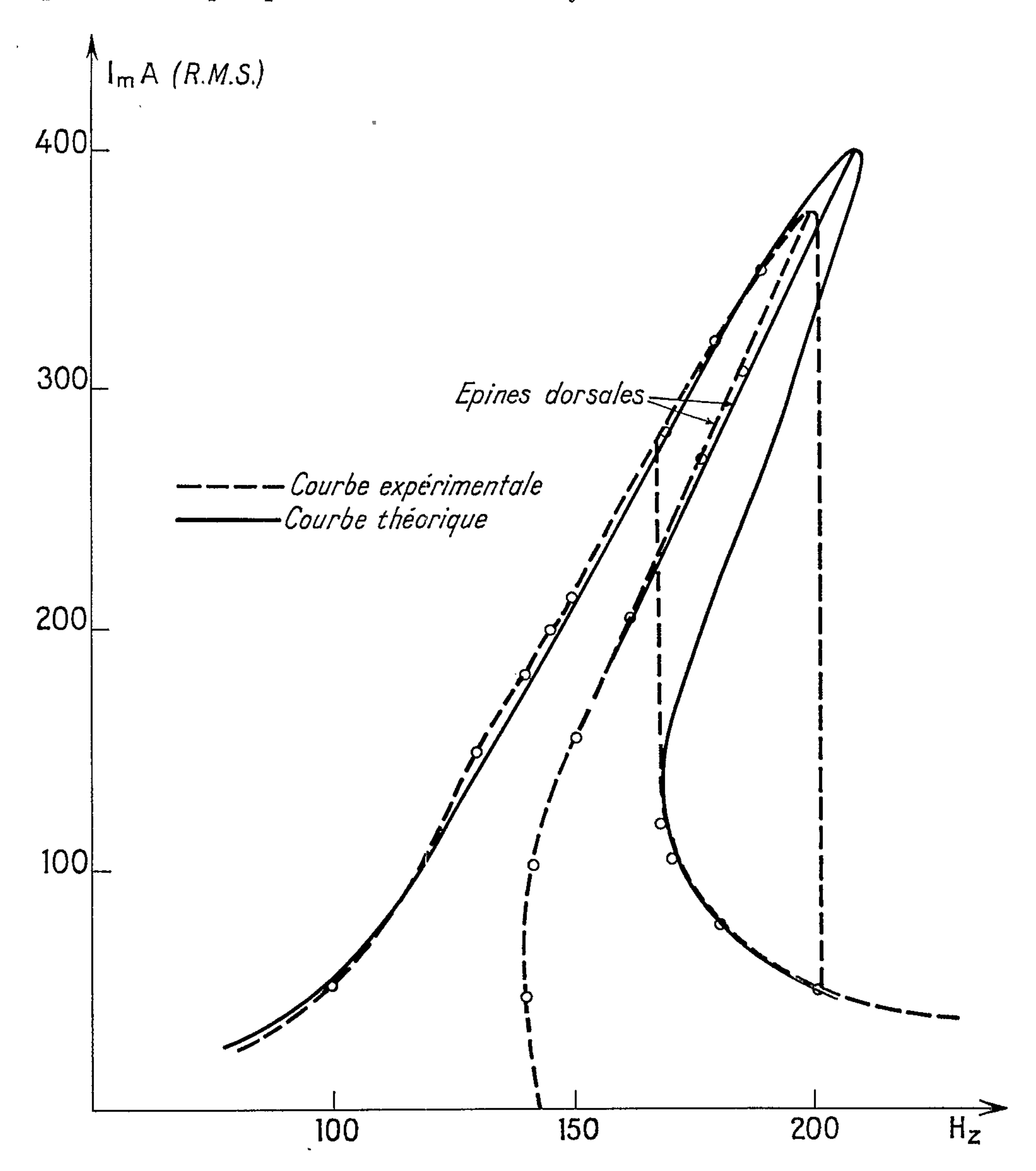
ω_0, fréquence propre du résonateur linéaire.

Cette écriture permet un tracé graphique très simple de la courbe de résonance en utilisant le relevé graphique de la caractéristique $u_L(I)$, et en remarquant que $\omega_0/\omega_1 = \sqrt{I/[C\omega_1 u_L(I)]}$, n'est autre que l' « épine dorsale ».

De sorte que cette méthode revient à appliquer la méthode actuelle dite de « l'équivalent harmonique » avec une caractéristique pratique, relevée avec des appareils, sans qu'il soit nécessaire de connaître son développement analytique.

Les avantages sont d'ordre qualitatif : possibilité d'obtenir une ou trois solutions (dont une instable) mettant en évidence l'existence de fréquences de saut. Mais il y a aussi des inconvénients : l'hypothèse sinusoïdale constitue une simplification énorme, et il est à prévoir, que sans précautions supplémentaires, l'expérience ne peut ici confirmer la théorie.

2. *Étude expérimentale.* — Le ferrite utilisé est un pot fermé 45/39-3 B 2 TRANSCO. Nous avons choisi un matériau à faibles pertes d'hystérésis. Car il est important de constater que les ferrites, dont les pertes sont négligeables dans les conditions normales d'emploi pour des fréquences supérieures à quelques centaines de kilocycles avec des valeurs très faibles



de self, présentent en général des pertes importantes aux très basses fréquences, voisines des fréquences de saut, en raison de la forte valeur des selfs employées.

Dans ces conditions, les caractéristiques du résonateur utilisé sont les suivantes : R = 50 Ω, C = 2 μF, L = 0,6 H dans le domaine linéaire. L'application de la méthode théorique nous a permis de tracer graphiquement une courbe de résonance qui est représentée en trait plein sur la figure.

Nous avons superposé sur cette même figure la courbe expérimentale, en trait mixte, qui est évidemment moins complète que la courbe théorique, car le lieu des positions instables d'équilibre dynamique n'est pas mesurable, seules subsistant les deux frontières rectilignes correspondant aux deux points de saut.

On peut ainsi observer que la concordance entre la théorie et l'expérience est excellente du fait que :

— les deux fréquences minimales (expérimentale et théorique) de saut sont identiques;

— l'écart entre les deux fréquences maximales de saut, ainsi que les valeurs des courants correspondants, n'excède pas 10 %. Il est même possible de les diminuer en tenant compte des pertes par hystérésis que la méthode néglige. Ces pertes, dans le domaine des faibles inductions où on peut les calculer, atteignent pour le pot et l'entrefer employé une dizaine d'ohms par henry.

On remarquera également que la courbe expérimentale présente des plis peu accentués, à cause des éléments non linéaires, correspondant aux résonances harmoniques. Sur d'autres matériaux que nous avons utilisés, on a constaté une accentuation de l'amplitude de ces résonances secondaires.

En définitive, il est fort intéressant de constater, — et ce sera notre conclusion — qu'avec un matériau *non linéaire*, où le taux d'harmonique 3 atteint 40 % dans l'exemple traité (donc pas du tout négligeable), la *méthode de l'équivalent harmonique*, alliée à une construction graphique simple utilisant la caractéristique pratique L (I), évitant ainsi les développements analytiques longs et fastidieux, permet d'obtenir une représentation plus que satisfaisante du phénomène de résonance non linéaire.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) P. KALANTAROFF, *Rev. Gén. Électr.*, 25, n° 9, p. 315-322.

(*Faculté des Sciences*
et *Laboratoire de Dynamique théorique, Centre de Recherches physiques,*
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e.)

AUTOMATIQUE. — *Sur l'existence de solution périodique dans une équation différentielle non linéaire autonome d'ordre* 3. Note (*) de M. **Louis Mozart-Boisvert**, transmise par M. Léopold Escande.

On connaît certaines solutions périodiques de systèmes non linéaires possédant une non-linéarité du type de Duffing. La présente Note met en évidence d'autres solutions périodiques non classiques de cette équation, dont les méthodes usuelles peuvent malaisément rendre compte.

Soit l'équation différentielle d'ordre 3 contenant un terme non linéaire du type de Duffing :

$$a\frac{d^3x}{dt^3}+\frac{d^2x}{dt^2}+\gamma\frac{dx}{dt}+kx+qx^3=0. \qquad (1)$$

Elle peut, comme on sait ([1]), représenter un système autorégulé dont la régulation possède une caractéristique critique.

Considérons d'abord le cas où k est positif (régulateur habituel) et q négatif (non-linéarité du type « doux »). Il existe une valeur γ positive pour laquelle l'équation (1) admet une solution périodique. C'est le cycle limite quasi harmonique bien connu et retrouvable par la méthode de l'équivalent harmonique ([1]) ou une des autres méthodes classiques. Cette

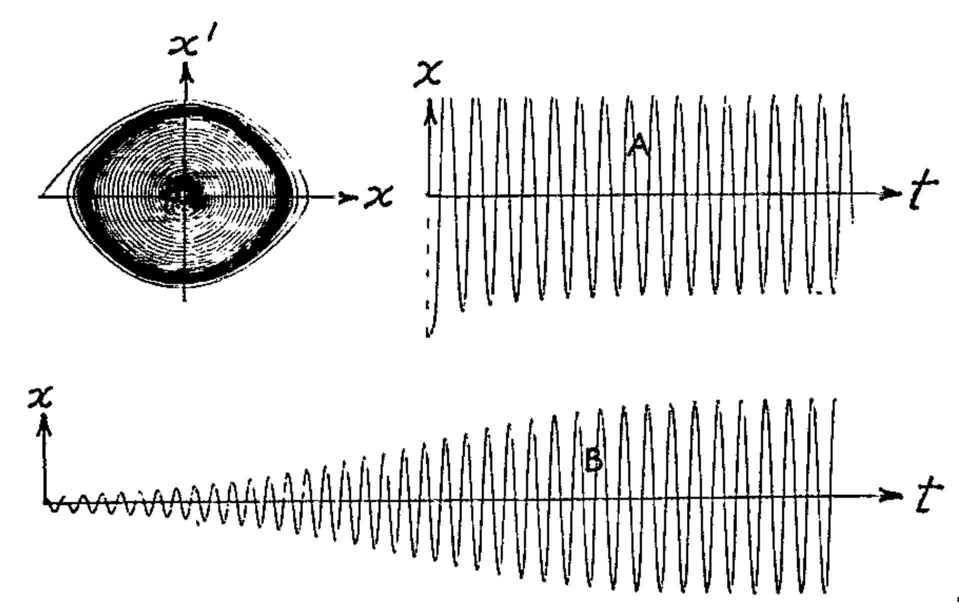


Fig. 1. — Solution de l'équation $0{,}1\,x''' + x'' + 0{,}06\,x' + x - 0{,}0625\,x^3 = 0$.
Courbe A : Conditions initiales : $x(0) = -3{,}9$; $x'(0) = 0$.
» B : Conditions initiales : $x(0) = -0{,}1$; $x'(0) = 0$.

solution décrit aussi le phénomène de pompage de ce système asservi lorsque le gain est trop grand. La figure 1 donne cette solution sous forme de la projection dans le plan (x, x') de la trajectoire dans l'espace de phase (x, x', x''), et aussi sous forme de courbe tracée en fonction du temps. Les solutions A et B correspondent à deux conditions initiales différentes.

Or, l'équation (1) peut aussi avoir un autre type de solution périodique qu'on peut mal calculer par les méthodes usuelles. En effet, pour k négatif (régulateur monté dans le sens inverse du sens habituel) et q positif on

obtient, au moyen d'un calculateur analogique, les solutions indiquées sur les figures 2 et 3. Ces solutions sont de deux types distincts :

a. Une solution périodique qui contient un terme constant et des harmoniques pairs (bien que l'équation ne contienne que des termes impairs). Le signe du terme constant, mais non sa valeur, est fonction des conditions initiales.

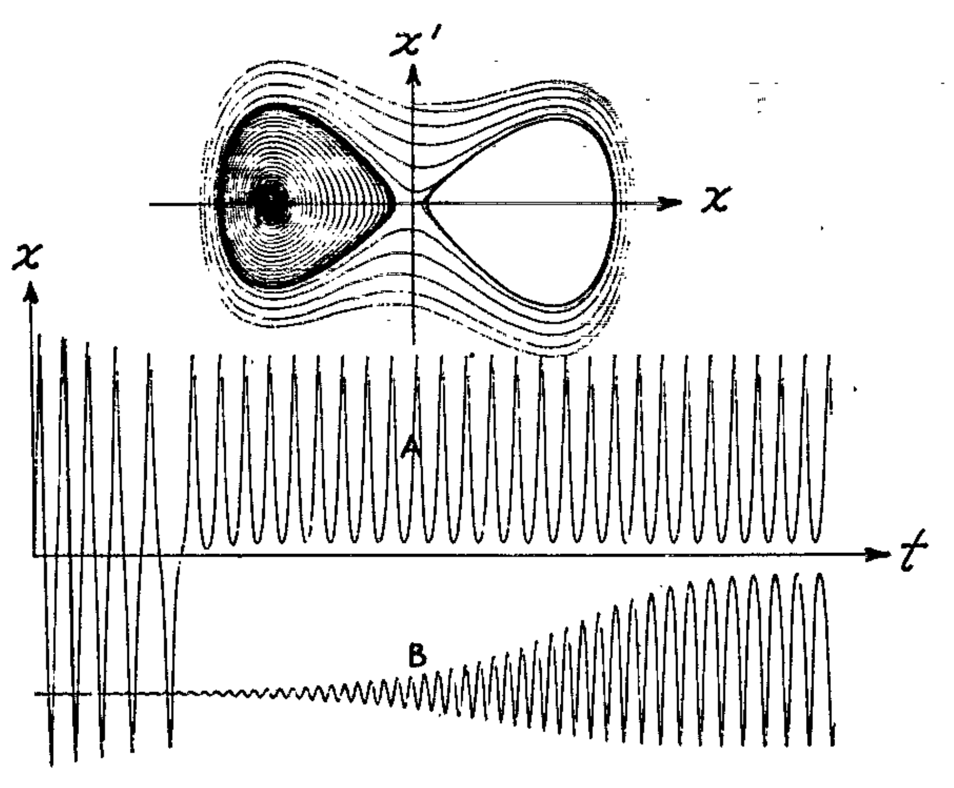


Fig. 2. — Solution de l'équation $0,1\,x''' + x'' + 0,135\,x' - x + 0,0625\,x^3 = 0$.
Courbe A : Conditions initiales : $x(0) = 0$; $x'(0) = 3$.
» B : Conditions initiales : $x(0) = -4$; $x'(0) = 0$.

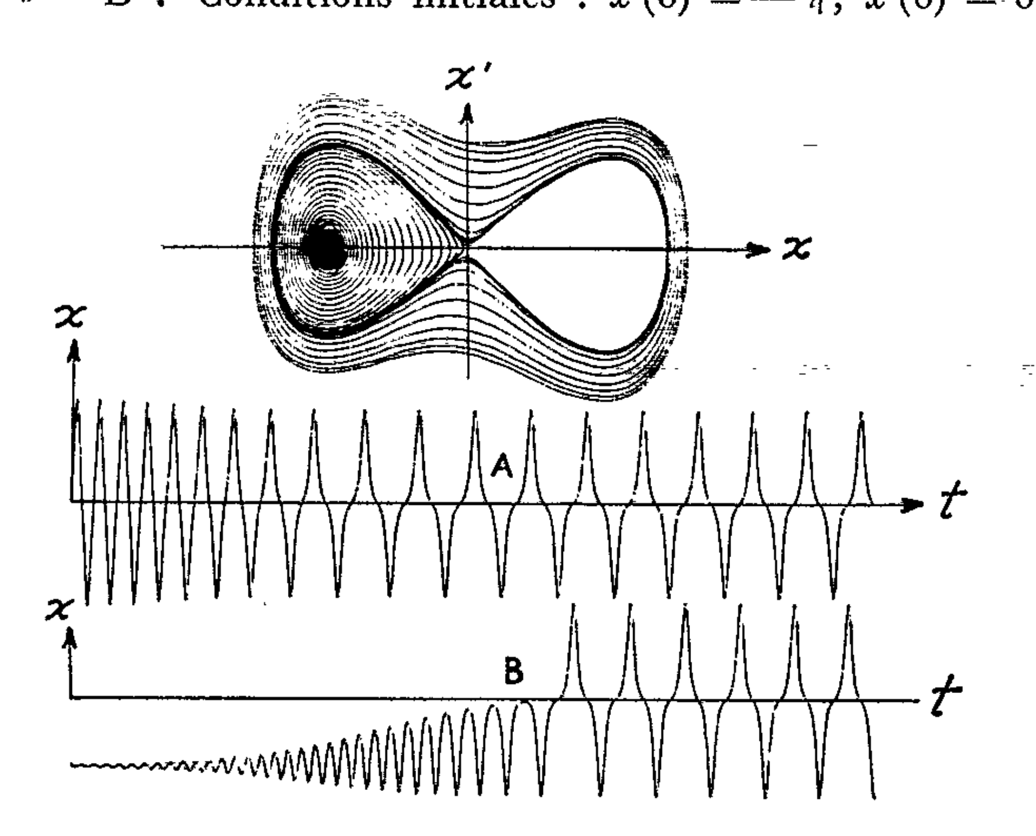


Fig. 3. — Solution de l'équation $0,1\,x''' + x'' + 0,130\,x' - x + 0,0625\,x^3 = 0$.
Courbe A : Conditions initiales : $x(0) = 0$; $x'(0) = 3$.
» B : Conditions initiales : $x(0) = -3,9$; $x'(0) = 0$.

b. Une solution sans terme constant, et sans harmoniques pairs, mais riche en harmoniques impairs.

Notons que les solutions périodiques du type *a* et *b* n'apparaissent que lorsque les racines caractéristiques ont une partie réelle positive, c'est-à-dire lorsque les points singuliers du système sont instables. L'amplitude des oscillations, comme dans le cas du cycle limite connu,

peut être contrôlée par le paramètre γ. Le phénomène transitoire qui précède la solution périodique peut être très irrégulier.

Dans ces conditions, on peut pas se fonder sur l'approximation linéaire et la méthode de l'équivalent harmonique pour établir la stabilité pratique du système physique correspondant. Si un cycle limite est d'amplitude négligeable, sa présence peut même être utile, par exemple pour vaincre les frottements secs.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) J.-C. GILLE, P. DECAULNE et M. PELEGRIN, *Méthodes modernes d'étude des systèmes asservis* (Dunod, Paris, 1960, 460 pages), p. 205-207.

(Département du Génie Électrique, Université Laval, Québec.)

ASTROPHYSIQUE. — *Éruptions étendues dans certains noyaux de galaxies et certaines galaxies compactes.* Note (*) de M. **Fritz Zwicky**, présentée par M. André Lallemand.

Par suite de l'attraction mutuelle, les étoiles dans l'univers se rassemblent en amas et nuages d'étoiles et forment en particulier les grands systèmes stellaires ou galaxies. Les plus compacts parmi ces assemblages d'étoiles sont les noyaux de quelques-unes des grandes galaxies ainsi que les nombreuses galaxies très compactes, qui ont été récemment découvertes par F. Zwicky ([1]) et qu'on avait ignorées auparavant parce que, sauf sur des clichés obtenus avec les plus grands télescopes leurs images ont été confondues avec celles des étoiles. C'est seulement par l'absence de la croix de diffraction due à la suspension des miroirs secondaires ou des châssis photographiques qu'on peut les reconnaître aisément.

A cause de l'action de certains effets destructifs, la masse des noyaux et des galaxies compactes ne peut pas dépasser une certaine limite qui est de l'ordre de 1 milliard de fois celle de la masse du Soleil, si le système en question a atteint un diamètre de 10 pc environ. En effet, pour un système d'une telle masse et d'une telle densité, la radiation interstellaire provoque la vaporisation des couches extérieures des étoiles et par conséquent, la présence des gaz interstellaires aide à augmenter la température interstellaire, ce qui accélère encore la vaporisation des étoiles. Ainsi, en accord avec le théorème du viriel, les nuages de gaz acquièrent des vitesses très élevées qui peuvent être de l'ordre de 1 000 km/s ou plus. Ces nuages de gaz de très grande vitesse commencent à leur tour à provoquer une sorte d'érosion et à façonner les étoiles dans les systèmes compacts en question.

De cette façon un équilibre est atteint. Malgré la capture d'étoiles et de nuages de gaz et de poussière qui se précipitent vers les systèmes stellaires compacts, ceux-ci ne peuvent pas croître au-delà d'une certaine limite. Une fois cette limite atteinte, l'émission de gaz et l'expulsion d'étoiles amoindries représentent une perte de masse par unité de temps équivalente à l'accroissement de masse par capture pendant ce même temps. Il s'est établi un système stellaire compact en équilibre stationnaire.

Quoique les galaxies compactes et les noyaux massifs des galaxies soient des systèmes stables, des explosions partielles ou totales peuvent se produire à l'intérieur à la suite de certains événements perturbateurs. Par exemple, si une supernova explose dans un de ces systèmes, des nuages de gaz seront éjectés avec des vitesses de l'ordre de 10 000 km/s ou plus. Ces nuages peuvent alors amorcer des fusions nucléaires dans les gaz interstellaires et surtout dans les autres étoiles du système et ils peuvent les faire exploser les unes après les autres pendant une période

de l'ordre de 1 000 ans. De plus, une collision de deux systèmes compacts peut aussi causer une explosion totale du système. L'énergie totale émise par de tels processus peut atteindre des valeurs de l'ordre de 10^{62} ergs. Les phénomènes décrits fournissent donc une explication possible et à mon avis probable de l'existence des « radiogalaxies » les plus énergétiques comme 3 C 48, 3 C 147, 3 C 196, 3 C 273.

D'autre part, il peut se produire dans les noyaux des galaxies et dans les galaxies compactes des explosions moins étendues et moins violentes. Ceci arrivera par exemple si une nova ordinaire explose ou si des étoiles de grandes vitesses entrent dans ces systèmes.

Il faut donc s'attendre à trouver des noyaux et des galaxies compactes ayant les caractères suivants : *a*. des systèmes compacts dont les spectres ressemblent à ceux des galaxies elliptiques, les raies d'absorptions étant quand même plus élargies; *b*. des systèmes compacts avec les mêmes spectres qui contiennent des raies d'émission dans le domaine optique et qui sont des radiosources de faible ou moyenne intensité et *c*. des galaxies radio et des galaxies qui émettent d'énormes quantités de radiation en raies d'émission discrètes.

De tels systèmes compacts ont été découverts récemment par F. Zwicky (1).

Pour en faire la théorie complète il faut prouver encore que parmi les galaxies du type *b*. certaines sont des radiosources d'une intensité moyenne.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) *Astron. J.*, 65, 1960, p. 504; *Publ. Astron. Soc. Pacific*, 74, 1962, p. 70; *Leaflet*, n° 403, Astronomical Society of the Pacific, January, 1962; *Sky and Telescope*, August 1963, p. 83.

(*Observatoire du Mont Palomar.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Mesures photométriques de la lumière zodiacale et du gegenschein corrigées de la luminescence atmosphérique.* Note (*) de M. **René Dumont**, présentée par M. Jean Dufay.

Résultats concernant les positions de ces lueurs par rapport à l'écliptique. Discussion de l'importance de la correction de luminescence nocturne : selon le procédé employé pour évaluer cette correction, les lignes isophotes obtenues subissent des altérations très sérieuses.

Des mesures photométriques de la lumière zodiacale et du gegenschein ont été publiées récemment par différents auteurs : Elsässer et Siedentopf ([1]), Robley [([2]), ([3])], Divari et Asaad ([4]), Blackwell et Ingham ([5]). Ils sont à peu près unanimes à présenter l'incertitude des corrections de luminescence atmosphérique comme la principale source d'erreurs.

Le programme photoélectrique poursuivi depuis 1961 au télescope de 60 cm de l'Observatoire de Haute Provence selon la méthode d'observation et de réduction résumée dans de précédentes Notes [([6]), ([7])] m'a permis d'obtenir des lignes isophotes des fuseaux zodiacaux et du gegenschein, où les corrections de ciel nocturne ont été faites point par point, avec le maximum de précision compatible avec la nature de ces phénomènes.

Cette méthode consiste à choisir un domaine spectral où les émissions atmosphériques se réduisent presque exclusivement au continuum (la fenêtre 4 900-5 500 Å offrant pour cela les meilleures possibilités) et à utiliser comme critère de l'intensité du continuum celle de la raie verte 5 577 Å, reconnue par Barbier [([8]), ([9])] comme variant en étroite corrélation avec la première.

L'expression générale de la luminance extraterrestre donnée dans la Note ([6]) a servi aux réductions des observations du gegenschein. Quant à l'observation des fuseaux, elle a été faite à la distance zénithale constante $z = 75°$, précaution qui accroît la sécurité des réductions et simplifie la formule générale, qui devient alors

$$L_{ext} = k[I - mQ_{5577} - C],$$

où I est la luminance observée dans la fenêtre 4 900-5 500 Å, Q_{5577} la luminance de la raie verte au même point et au même instant, k, m et C trois constantes que l'étalonnage discuté dans la Note ([7]) permet de déterminer.

Les conclusions de ces mesures, qui se répartissent sur deux ans, avec une trentaine de bonnes nuits totalisant environ 1400 pointés d'observation, peuvent se résumer ainsi : L'axe du fuseau matinal (observations d'automne) est légèrement décalé au Sud de l'écliptique; l'axe du fuseau

du soir (observations d'hiver) est légèrement décalé au Nord de l'écliptique. L'ordre de grandeur de ce décalage, mesuré sur les milieux des cordes des isophotes menées perpendiculairement à l'écliptique, est de 1° à 50° du Soleil. Dans la bande zodiacale lointaine, c'est-à-dire à plus de 90° du Soleil, il atteint 2 à 3°, exception faite pour la région antisolaire : En effet bien que la forme générale des isophotes du gegenschein présente assez souvent un allongement vers l'Ouest, le point le plus brillant (en lumière extraterrestre s'entend) a toujours été trouvé en coïncidence avec l'anti-Soleil.

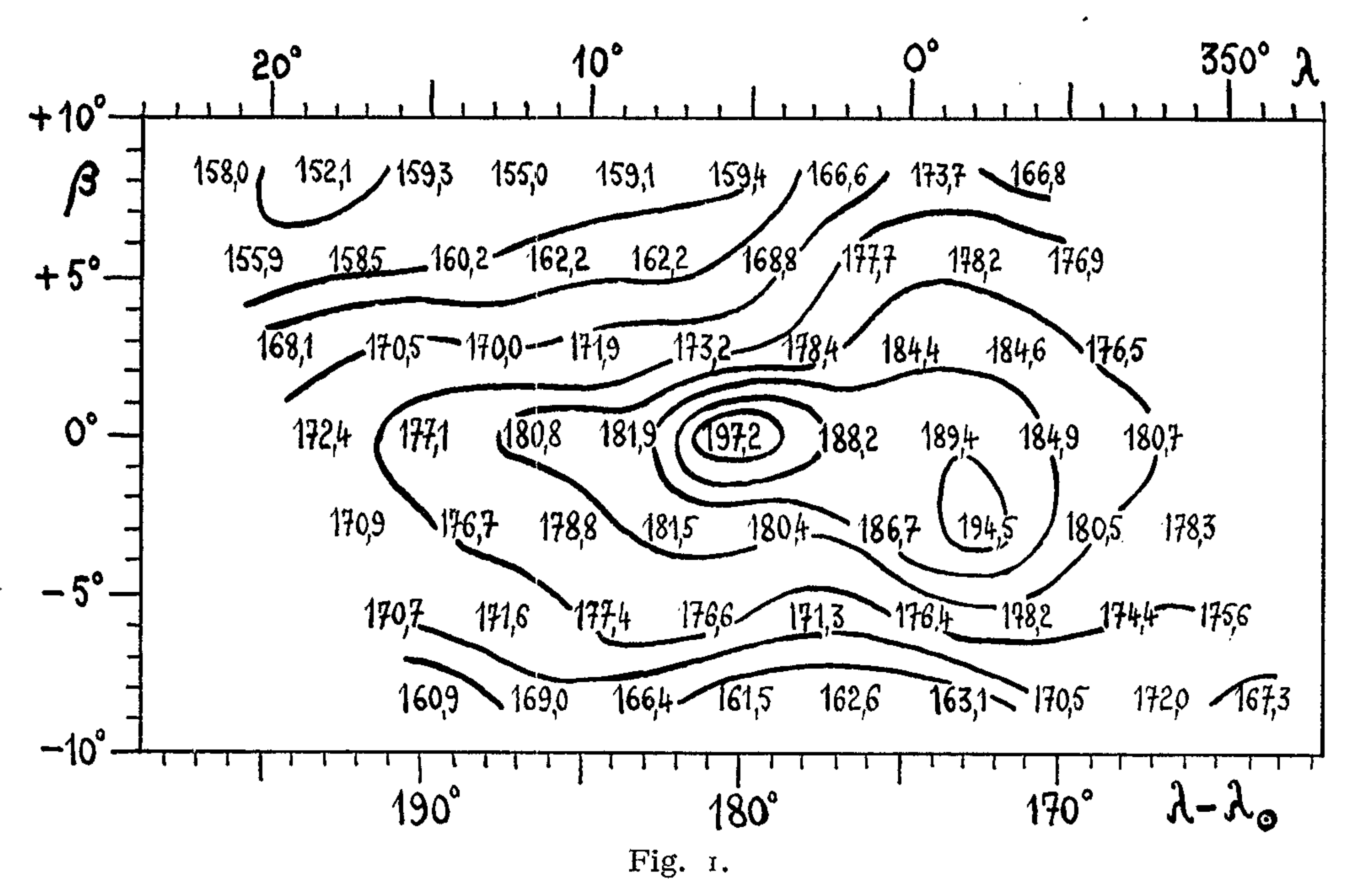


Fig. 1.

La figure 1 montre par exemple les isophotes du gegenschein le 28-29 septembre 1962. Les nombres représentent les luminances extraterrestres avec l'unité habituelle (étoile de dixième magnitude V de type G 2 V, par degré-carré). C'est pour insister sur l'importance des corrections de luminescence atmosphérique que j'ai choisi cet exemple. Les isophotes de la figure 1 sont obtenues en tenant compte des intensités locales et instantanées de la raie verte, et par suite du continuum vert atmosphérique. Or, vers le milieu de cette nuit-là, entre le premier et le dernier des 63 pointés effectués pendant la culmination de la lueur, la valeur de Q_{5577} ramenée au zénith, soit Q''_{5577}, s'est effondrée de 300 à 120 Rayleighs. On peut alors se demander ce que deviendraient ces isophotes si l'on attribuait à la composante atmosphérique une intensité « moyenne », c'est-à-dire indépendante des valeurs particulières de Q_{5577}, et dépendant seulement de z; on peut adopter pour cette intensité standard la moyenne zénithale $\overline{Q}''_{5577} = 220$ Rayleighs de l'ensemble des observations. On est ainsi ramené à l'hypothèse, admise par la majorité des

observateurs de lumière zodiacale, que les écarts de la composante terrestre par rapport à une distribution de Van Rhijn stable au cours de la nuit, sont négligeables.

La figure 2 montre quelles isophotes résulteraient de cette simplification. Il va sans dire que les isophotes qu'on obtiendrait en faisant complètement abstraction de la composante atmosphérique sont encore différentes des précédentes. On voit comment le continuum atmosphérique, intense pendant la photométrie de la moitié Ouest de la lueur, puis faiblissant pendant celle de la moitié Est, arrive à décentrer complètement le contour

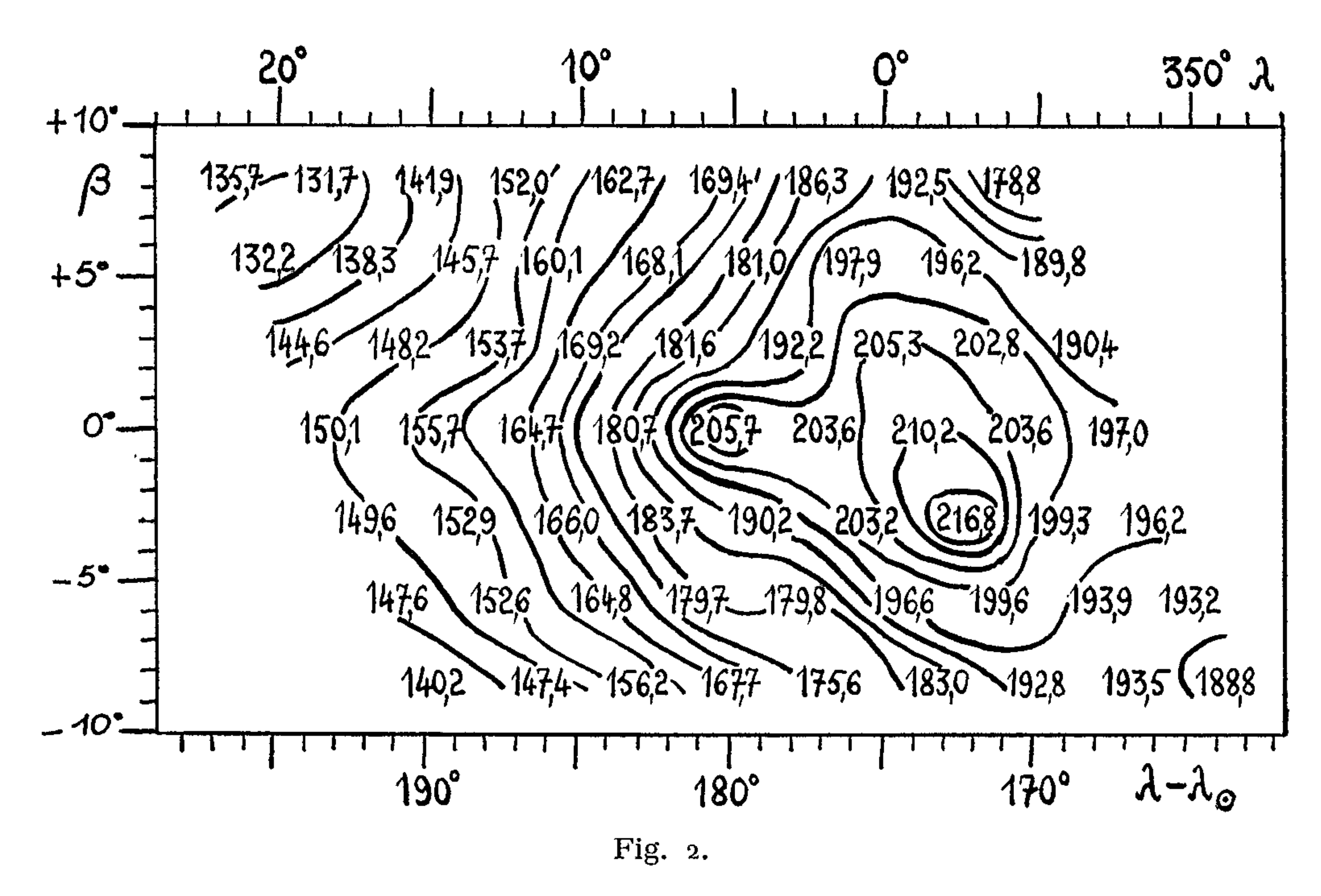


Fig. 2.

apparent du gegenschein. Le point anti-solaire, au centre, se présente dans la réduction simplifiée comme un maximum secondaire par rapport à un pic principal qui en est éloigné de 8°; dans la réduction complète le point anti-solaire redevient maximal principal, et si l'autre pic n'a pas disparu il est assez vraisemblable qu'il est seulement dû à un résidu de réduction et aux fluctuations de la transparence atmosphérique, et son existence réelle est fort incertaine.

Sans doute les vicissitudes de la raie verte ne sont-elles pas toujours aussi marquées. Sans doute aussi dans les fuseaux zodiacaux la luminance extraterrestre est-elle 1,5 à 4 fois plus forte que dans le gegenschein, de sorte que les variations d'intensité du ciel nocturne y sont relativement moins gênantes; en fait, elles le sont presque autant puisqu'à la distance zénithale de 75° l'obliquité sous laquelle on voit la couche émissive multiplie par 1,9 la luminance de cette couche par rapport aux distances zénithales usuelles du gegenschein passant au méridien sous nos latitudes

($z \simeq 40^o$). Une double réduction des observations des fuseaux, analogue à celle présentée ci-dessus, conduit à des différences qui n'affectent pas la forme générale de la lueur, mais sont très suffisantes pour noyer les faibles dissymétries que présente celle-ci par rapport à l'écliptique.

Dans le problème photométrique de la lumière zodiacale et du gegenschein, et tout spécialement si l'on recherche les positions et les formes de ces lueurs, les avantages à ce que chaque pointé soit corrigé individuellement de la luminescence nocturne (en s'appuyant sur les déviations données par un filtre auxiliaire à 5 577 Å et sur les corrélations de Barbier) ne me paraissent pas faire de doute.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) H. Elsässer et H. Siedentopf, *Z. Astrophys.*, 43, 1957, p. 132.
(2) R. Robley, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2883.
(3) R. Robley, *Ann. Géophys.*, 18, 1962, p. 341.
(4) N. B. Divari et A. S. Asaad, *Soviet Astr.*, 3, 1960, p. 832.
(5) D. E. Blackwell et M. F. Ingham, *Mon. Not. R. astr. Soc.*, 122, 1961, p. 113.
(6) R. Dumont, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4428.
(7) R. Dumont, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1447.
(8) D. Barbier, *Airglow and Auroræ*, Armstrong and Dalgarno, London, 1956, p. 38.
(9) D. Barbier et J. Glaume, *Ann. Géophys.*, 16, 1960, p. 56.

(*Observatoires de Bordeaux et de Haute Provence.*)

ASTROPHYSIQUE. — *Découverte d'une comète à 5° du Soleil, durant l'éclipse totale du 20 juillet 1963.* Note (*) de M. **François Dossin**, transmise par M. Pol Swings.

Lors de l'éclipse totale du Soleil, observée dans le Nord-Est des États-Unis (Maine), une recherche systématique de comètes faibles, proches du Soleil, a été faite au moyen de diverses caméras équipées de filtres. Sur sept clichés, un objet non stellaire, présentant les caractéristiques d'une comète, a été découvert.

Dans le cadre des études cométaires de la section d'Astrochimie, du Goddard Space Flight Center, une recherche systématique de comètes faibles durant une éclipse a été tentée. Cette recherche fut inspirée par les considérations suivantes. On observe généralement que la luminosité d'une comète augmente considérablement lorsque celle-ci s'approche du Soleil. La chance de détecter une comète intrinsèquement faible est donc d'autant plus grande qu'on peut l'observer plus près du Soleil. La lumière de ce dernier, diffusée par l'atmosphère terrestre, empêche habituellement les observations astronomiques dans son voisinage immédiat. L'emploi de grands télescopes et de longues distances focales permet certes de voir les étoiles en plein jour; mais pour des objets étendus, tels que les comètes, seul le rapport de luminosité est à prendre en considération. Par suite, deux solutions se présentent pour la recherche de comètes faibles près du Soleil, par les techniques astrophotographiques ordinaires : soit se libérer de la diffusion atmosphérique par l'emploi de fusées ou satellites, soit profiter des éclipses totales de Soleil.

En attendant de pouvoir utiliser le premier de ces moyens, nous avons organisé une expédition en vue de prendre des photographies d'une région du ciel couvrant plus de 20° autour du Soleil, lors de l'éclipse totale du 20 juillet 1963, observée près de Caratunk, dans le Maine (U. S. A.).

L'équipement se composait de cinq caméras K 37 (distance focale : 32 cm; ouverture $f/2,5$), deux caméras K 24, modifiées (distance focale : 90 cm; $f/7,5$), une caméra K 40 (distance focale : 100 cm; $f/7$) et deux réfracteurs de 5 cm de diamètre, munis chacun d'un appareil photographique Leica (distance focale : 40 cm; $f/8$ et 80 cm; $f/16$).

Tous ces instruments étaient montés équatorialement et entraînés pour compenser le mouvement diurne. Les diverses caméras utilisaient du film Eastman Kodak Super XX. Deux des caméras K 37 étaient munies d'un filtre « Kodak Wratten n° 45 » dont le maximum de transmission (35 %) est centré sur la bande cométaire (1-0) de C_2 (4 737 Å). Deux autres avaient un filtre « Kodak Wratten n° 22 » (transmission : 80 % pour l'émission de Na, 5 890-5 896 Å). La cinquième travaillait sans filtre. Les autres instruments n'étaient pas pourvus de filtres non plus.

Durant les 60 s de la totalité, plusieurs photographies, de temps de pose variant entre 2 et 45 s, ont été prises avec chaque caméra.

Les conditions atmosphériques n'étaient pas très bonnes, et la plus grande partie du champ photographié était couverte de nuages. Dans les quelques régions plus claires, les photos montrent Vénus, et quelques étoiles. En plus, un objet légèrement diffus, et non identifiable avec une étoile ou un autre astre connu, a été trouvé, très clairement marqué sur les sept photographies prises avec une des caméras K 37 (*f*/2,5) munie du filtre bleu K. W. 45 (domaine du C_2). La même région du ciel a été couverte avec deux caméras identiques, l'une sans filtre, l'autre avec filtre jaune (Na). Sur les quatre clichés correctement exposés, l'objet ne se détache pas sur le fond de ciel, qui est assez intense. Enfin, une des caméras, d'ouverture *f*/7,5 a fourni cinq clichés où apparaissent deux étoiles (β et $\varkappa$ *Geminorum*) de la même région : l'objet non stellaire n'y a pas été trouvé non plus. La possibilité d'un défaut de l'optique ou d'une réflection est à écarter, car des poses prises immédiatement après la fin de l'éclipse avec la même caméra et le filtre, ne montrent aucune réflection bien que l'image du Soleil y soit plus brillante que sur les clichés de l'éclipse.

En conclusion : seule, la caméra qui rassemblait les conditions les plus favorables à la détection d'une comète à spectre d'émission normal (C_2 intense, continuum faible) révèle cet objet nouveau, et ce, sur toute la série de sept clichés, pris avec des temps de pose allant de 3 à 18 s.

Je propose donc de considérer qu'il s'agit d'une comète nouvelle. Les mesures de la position ont été effectuées sur tous les films, au moyen des seuls points de repère disponibles sur nos clichés, soit le centre de la Lune et β *Geminorum*. Les résultats sont concordants et donnent la position approximative suivante : $\alpha = 7\text{ h } 46\text{ m}$, $\delta = +25^\circ 23'$. Le diamètre de l'image photographique correspond à 3′ d'arc environ. On ne distingue pas de condensation centrale appréciable.

(*) Séance du 26 août 1963.

(*Goddard Space Flight Center, Greenbelt, Maryland, U. S. A.* et *Institut d'Astrophysique de l'Université de Liège.*)

RELATIVITÉ. — *Les champs mésoniques en théorie hexadimensionnelle.* Note (*) de MM. **Louis Mariot** et **Pierre Pigeaud**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Dans le cadre de la théorie hexadimensionnelle, on détermine la métrique conforme qui, dans la variété quotient, permet de retrouver l'espace-temps relativiste. Les équations de champ correspondantes, exprimées en termes de métrique conforme, sont alors simplifiées et permettent de mettre en évidence les tenseurs d'impulsion-énergie relatifs aux champs mésoniques. Ainsi, dans V_6, les champs gravitationnel, électromagnétique, mésonique vectoriel neutre, mésonique scalaire neutre et mésonique scalaire chargé émanent d'une même structure géométrique.

1. Résultats sommaires concernant la théorie hexadimensionnelle. — 1° *Notations* [1]. — V_6 est définie comme variété riemannienne admettant un groupe abélien à deux paramètres d'isométries, la métrique de V_6 est notée :

$$d\Sigma^2 = \rho_{IJ}\, dx^I\, dx^J \qquad (I, J = 0, 1, 2, 3, 4, 5).$$

— V_5 est espace quotient de V_6 par l'isométrie $\vec{\eta}$, on pose $\rho_{55} = -\eta^2$. La métrique induite sur V_5 est alors notée :

$$d\sigma^2 = \gamma_{\alpha\beta}\, dx^\alpha\, dx^\beta \qquad (\alpha, \beta = 0, 1, 2, 3, 4),$$

avec

$$\gamma_{\alpha\beta} = \rho_{\alpha\beta} + \frac{\rho_{5\alpha}\rho_{5\beta}}{\eta^2}.$$

— V_4 est espace quotient de V_5 par l'isométrie $\vec{\xi}$, on pose $\gamma_{00} = -\xi^2$. La métrique induite sur V_4 est :

$$ds^2 = g_{ij}\, dx^i\, dx^j \qquad (i, j = 1, 2, 3, 4),$$

avec

$$g_{ij} = \gamma_{ij} + \frac{\gamma_{0i}\gamma_{0j}}{\xi^2}.$$

On définit en outre les vecteurs

$$\psi_\alpha = \frac{\rho_{5\alpha}}{\rho_{55}}, \qquad \varphi_i = \frac{\gamma_{0i}}{\gamma_{00}}.$$

ψ_α se décompose en un quadrivecteur ψ_i et un scalaire ψ_0 définis sur V_4.

2° *Choix de la métrique conforme de* V_4. — Considérons, pour effectuer un calcul approché des potentiels, un système de coordonnées adaptées isothermes dans V_6, c'est-à-dire tel que

$$(1) \qquad \partial_I(\rho^{IJ}\sqrt{-\rho}) = 0 \quad (I, J = 0, 1, 2, 3, 4, 5), \qquad \rho = |\rho_{IJ}|.$$

Il vient en particulier :

$$(2) \qquad \partial_i(g^{ij}\sqrt{-\rho}) = 0 \qquad (i, j = 1, 2, 3, 4).$$

La relation $\sqrt{-\rho} = \xi\eta\sqrt{-g}$, $g = |g_{ij}|$, permet d'écrire (2) sous la forme

$$\partial_i(g^{*ij}\sqrt{-g^*}) = 0, \tag{3}$$

avec

$$g^*_{ij} = \xi\eta g_{ij}, \qquad g^{*ij} = \frac{1}{\xi\eta}g^{ij}, \qquad \sqrt{-g^*} = (\xi\eta)^2\sqrt{-g}.$$

Les relations (3) expriment que le système de coordonnées choisi est également isotherme dans la variété quotient V_4 munie de la métrique conforme

$$ds^{*2} = \xi\eta\, ds^2. \tag{4}$$

3° *Calcul en première approximation des potentiels.* — Un calcul généralisant formellement celui effectué en théorie pentadimensionnelle [2] permet d'obtenir les résultats suivants :

$$\left\{\begin{aligned} g_{AB} &= -\delta^B_A + \frac{2}{c^2}\delta^B_A(\alpha_{00} + \alpha_{55} - U) + o\left(\frac{1}{c^4}\right), \\ g_{44} &= c^2 - 2U - 2(\alpha_{00} + \alpha_{55}) + o\left(\frac{1}{c^2}\right) \end{aligned}\right. \tag{5}$$

(A, B = 1, 2, 3), l'indice 4 désignant la variable temporelle, avec

$$\left\{\begin{aligned} \eta &= 1 + \frac{2\alpha_{55}}{c^2} + o\left(\frac{1}{c^4}\right), \\ \xi &= 1 + \frac{2\alpha_{00}}{c^2} + o\left(\frac{1}{c^4}\right). \end{aligned}\right. \tag{6}$$

On vérifie aisément que la métrique conforme choisie est satisfaisante en première approximation. U désignant le potentiel de Newton, il vient

$$\left\{\begin{aligned} g^*_{AB} &= \xi\eta g_{AB} = -\delta^B_A - \frac{2}{c^2}\delta^B_A U + o\left(\frac{1}{c^4}\right), \\ g^*_{44} &= \xi\eta g_{44} = c^2 - 2U + o\left(\frac{1}{c^2}\right), \end{aligned}\right. \tag{7}$$

c'est-à-dire les potentiels classiques en relativité.

Ces résultats sont obtenus en faisant choix d'un tenseur source dans V_6 tel que la partie principale de ce tenseur soit égale (pour les composantes d'indices $i, j = 1, 2, 3, 4$) au tenseur relativiste $T_{ij} = \chi m u_i u_j$.

Ce tenseur doit en outre définir dans V_6 un indice : $\Phi = \sqrt{\xi\eta}$, ce qui permettra d'obtenir le principe des géodésiques en métrique conforme de V_6 et par conséquent des équations de mouvement correctes dans V_4 munie de la métrique ds^* [3].

2. Interprétation des dix premières équations de champ en métrique conforme : les tenseurs impulsion-énergie des divers champs mésoniques. — Utilisant des repères orthonormés adaptés,

rappelons l'expression, en termes de la variété V_4, des dix premières composantes du tenseur S_{IJ} de V_6 (¹) :

$$(8)\qquad S_{ij} = \hat{S}_{ij} + \frac{\xi^2}{2}\left(F_i^k F_{jk} - \frac{1}{4} g_{ij} F_{kl} F^{kl}\right) + \frac{\eta^2}{2}\left(H_i^k H_{jk} - \frac{1}{4} g_{ij} H_{kl} H^{kl}\right) + \Phi_{ij},$$

avec

$$\Phi_{ij} = \frac{\eta^2}{2}\left(H_i^0 H_{j0} - \frac{1}{2} g_{ij} H_{k0} H^{k0}\right) + \frac{1}{2} g_{ij} g^{pq} \frac{\partial_p \xi}{\xi} \frac{\partial_q \eta}{\eta}$$
$$- \frac{1}{\eta}\left[\hat{\nabla}_j(\partial_i \eta) - g_{ij} \hat{\Delta}\eta\right] - \frac{1}{\xi}\left[\hat{\nabla}_j(\partial_i \xi) - g_{ij} \hat{\Delta}\xi\right].$$

(Le symbole ^ caractérise des éléments ou opérateurs de V_4.)

$\hat{S}_{ij}$ est le tenseur de Cartan de V_4 et représente la gravitation, les deux termes suivants représentent respectivement les tenseurs impulsion-énergie des champs électromagnétique et mésonique vectoriel neutre. On pose

$$\chi\tau'_{ij} = \frac{\xi^2}{2}\left(\frac{1}{4} g_{ij} F_{kl} F^{kl} - F_i^k F_{jk}\right), \qquad F_{ij} = \partial_i \varphi_j - \partial_j \varphi_i;$$
$$\chi\tau''_{ij} = \frac{\eta^2}{2}\left(\frac{1}{4} g_{ij} H_{kl} H^{kl} - H_i^k H_{jk}\right), \qquad H_{ij} = \partial_i \psi_j - \partial_j \psi_i.$$

Ces trois termes sont les seuls à posséder une interprétation; les termes constituant Φ_{ij} n'ayant jamais reçu de signification physique.

Exprimons alors la relation (8) en termes de métrique conforme de V_4. Nous utiliserons pour cela la relation (²)

$$(9)\qquad \hat{S}_{ij} = \hat{S}^\star_{ij} + \frac{3}{4} g^\star_{ij} g^{\star pq} \frac{\partial_p \lambda}{\lambda} \frac{\partial_q \lambda}{\lambda} - \frac{3}{2} \frac{\partial_i \lambda}{\lambda} \frac{\partial_j \lambda}{\lambda} + \frac{1}{\lambda}\left[\hat{\nabla}_i(\partial_j \lambda) - g_{ij} \hat{\Delta}\lambda\right].$$

avec $\lambda = \xi\eta$, nous obtenons après de nombreuses simplifications :

$$(10)\qquad S_{ij} = \hat{S}^\star_{ij} - \chi\tau'_{ij} - \chi\tau''_{ij} - \frac{\eta^2}{2}\left(\partial_i \psi_0\, \partial_j \psi_0 - \frac{1}{2} g^\star_{ij} g^{\star pq} \partial_p \psi_0\, \partial_q \psi_0\right)$$
$$- \frac{3}{2}\left(\frac{\partial_i \xi}{\xi} \frac{\partial_j \xi}{\xi} - \frac{1}{2} g^\star_{ij} g^{\star pq} \frac{\partial_p \xi}{\xi} \frac{\partial_q \xi}{\xi}\right) - \frac{3}{2}\left(\frac{\partial_i \eta}{\eta} \frac{\partial_j \eta}{\eta} - \frac{1}{2} g^\star_{ij} g^{\star pq} \frac{\partial_p \eta}{\eta} \frac{\partial_q \eta}{\eta}\right)$$
$$- \frac{1}{2}\left(\frac{\partial_i \xi}{\xi} \frac{\partial_j \eta}{\eta} + \frac{\partial_i \eta}{\eta} \frac{\partial_j \xi}{\xi}\right).$$

Pour interpréter ces nouveaux termes, nous rappelons que le champ mésonique scalaire chargé est représenté, en relativité, par le lagrangien

$$(11)\qquad \mathcal{L} = \sqrt{-g}\,\left[g^{ij} \partial_i \varphi\, \partial_j \bar{\varphi} - m^2 \varphi \bar{\varphi}\right],$$

φ étant un scalaire complexe, $\bar{\varphi}$ scalaire conjugué.

Posons $\varphi = \theta + i\pi$, $\bar{\varphi} = \theta - i\pi$. On montre aisément qu'au lagrangien $\mathcal{L}$ est associé le tenseur impulsion-énergie (³)

$$(12)\qquad T_{ij} = \left[\partial_i \theta\, \partial_j \theta - \frac{1}{2} g_{ij} g^{pq} \partial_p \theta\, \partial_q \theta + \frac{m^2}{2} \theta^2 g_{ij}\right]$$
$$+ \left[\partial_i \pi\, \partial_j \pi - \frac{1}{2} g_{ij} g^{pq} \partial_p \pi\, \partial_q \pi + \frac{m^2}{2} \pi^2 g_{ij}\right],$$

c'est-à-dire la somme des tenseurs associés aux parties réelle et imaginaire de φ.

Posons

$$\theta = \sqrt{\frac{3}{2\chi}}\,\mathrm{Log}\,\xi, \qquad \pi = \sqrt{\frac{3}{2\chi}}\,\mathrm{Log}\,\eta,$$

nous reconnaissons au second membre de (10) le tenseur impulsion-énergie relatif au champ mésonique scalaire chargé (les termes de masse devant naturellement provenir du tenseur source au second membre des équations dans V_6).

Le terme $\eta^2/2\,[\partial_i\psi_0\,\partial_j\psi_0 - (1/2)\,g^{\star}_{ij}\,g^{\star pq}\,\partial_p\psi_0\,\partial_q\psi_0]$, de même structure que les précédents, est susceptible de représenter un champ mésonique scalaire neutre. Seul le dernier terme

$$-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial_i\xi}{\xi}\,\frac{\partial_j\eta}{\eta} + \frac{\partial_j\xi}{\xi}\,\frac{\partial_i\eta}{\eta}\right).$$

ne reçoit pas d'interprétation classique et doit être considéré comme propre à la théorie hexadimensionnelle ([6]).

(*) Séance du 7 octobre 1963.

([1]) Dans V_4 et V_5 les notations sont celles utilisées par A. LICHNEROWICZ, *Théories relativistes de la gravitation et de l'électromagnétisme*, Masson, Paris, 1955.

([2]) F. HENNEQUIN, *Bull. Scient. Commiss. Trav. hist. et scient.*, 1, 1956, 2e partie : *Mathématiques*, p. 73-154, Gauthier-Villars, Paris, 1957 (*Thèse Sc. math.*, Paris, 1956).

([3]) P. PIGEAUD, *Ann. Inst. Fourier*, Grenoble, 13, 1963, p. 181-217.

([4]) J. RENAUDIE, *Étude mathématique d'une théorie hexadimensionnelle du champ unifié* (*Thèse*, Paris, 1956).

([5]) L. MARIOT et P. PIGEAUD, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 621.

([6]) Ce terme est naturellement à inclure dans l'expression du tenseur impulsion-énergie du champ mésonique scalaire chargé.

(*Faculté des Sciences, Dijon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la mise en évidence d'interactions de Fermi avec rétention de charge.* Note (*) de M. **Philippe Leruste**, présentée par M. Francis Perrin.

On calcule le terme de violation de la parité dans le cas d'une interaction de Fermi s'ajoutant à l'interaction électromagnétique dans la diffusion de deux fermions chargés. Dans la région du gigaélectron-volt la section efficace correspondante est de l'ordre de 10^4 fois inférieure à la section efficace électromagnétique pure.

Nous nous sommes demandé si une interaction de Fermi sans échange de charge ne pouvait pas être mise en évidence dans la diffusion élastique de deux fermions chargés telle que

$$e + \mu \to e + \mu,$$
$$e + p \to e + p,$$
$$\mu + p \to \mu + p.$$

Bien entendu ces réactions sont essentiellement gouvernées par l'interaction électromagnétique. Cependant, si l'on considère le terme d'interférence entre l'effet électromagnétique et l'effet d'interaction faible, celui-ci doit, en principe, être d'un ordre de grandeur intermédiaire entre le terme « électromagnétique pur » et le terme « faible pur ». Nous pouvions donc admettre *a priori* que ce terme d'interférence, beaucoup plus important que le terme pur de Fermi, pourrait ne pas être négligeable (en particulier à haute énergie, c'est-à-dire dans la région du gigaélectron-volt) devant le terme purement électromagnétique.

Pour être plus précis, ce n'est pas le terme d'interférence complet qui donnerait lieu à un effet pratiquement observable mais seulement la partie de ce terme qui correspond à la violation de la parité pour des particules polarisées (en effet la partie conservant la parité pourrait être attribuée à des facteurs de forme dans l'interaction électromagnétique pure).

Nous allons faire successivement deux calculs, le premier en faisant abstraction de tout facteur de forme, l'autre en introduisant les facteurs de forme du proton pour la diffusion lepton-proton.

1° *Calcul sans facteur de forme.* — Les éléments de matrice relatifs aux diagrammes I et II de la figure 1 sont

$$\mathcal{M}^{\mathrm{I}} = \frac{i}{\pi} \frac{m\mu}{\sqrt{a_0 b_0 \alpha_0 \beta_0}} \frac{\varepsilon e^2}{4\pi} \frac{1}{q^2} [\bar{u}(\underline{b})\gamma_\mu u(\underline{a})][\bar{u}(\underline{\beta})\gamma_\mu u(\underline{\alpha})]\delta^4(\underline{a} + \underline{\alpha} - \underline{b} - \underline{\beta}),$$

$$\mathcal{M}^{\mathrm{II}} = -\frac{i}{(2\pi)^2} \frac{G}{\sqrt{2}} \frac{m\mu}{\sqrt{a_0 b_0 \alpha_0 \beta_0}} [\bar{u}(\underline{b})\gamma_\mu(1 - i\gamma_5)u(\underline{a})][\bar{u}(\underline{\beta})\gamma_\mu(1 - i\gamma_5)u(\underline{\alpha})]\delta^4(\underline{a} + \underline{\alpha} - \underline{b} - \underline{\beta}),$$

m et μ sont les masses des deux particules; $\bar{u}(b)$, $u(a)$, $\bar{u}(\beta)$, $u(\underline{\alpha})$ sont les quatre spineurs de la figure; $\underline{a}$, $\underline{b}$, $\underline{\alpha}$, $\underline{\beta}$ étant leur impulsion-énergie; $q = \underline{a} - \underline{b} = \beta - \underline{\alpha}$ est le quadritransfert, et $\varepsilon = \pm 1$.

Nous supposons que l'une des particules initiales (soit $\underline{a}$) est polarisée selon le quadrivecteur $\underline{s}$ (les trois autres états étant non polarisés). Dans ces conditions nous calculerons les deux termes suivants de la section efficace (à un facteur d'espace de phase A près) :

a. le terme purement électromagnétique $\sigma_{\text{e. m.}}$;

b. le terme violant la parité dans l'effet d'interférence $\sigma_{\text{v. p.}}$.

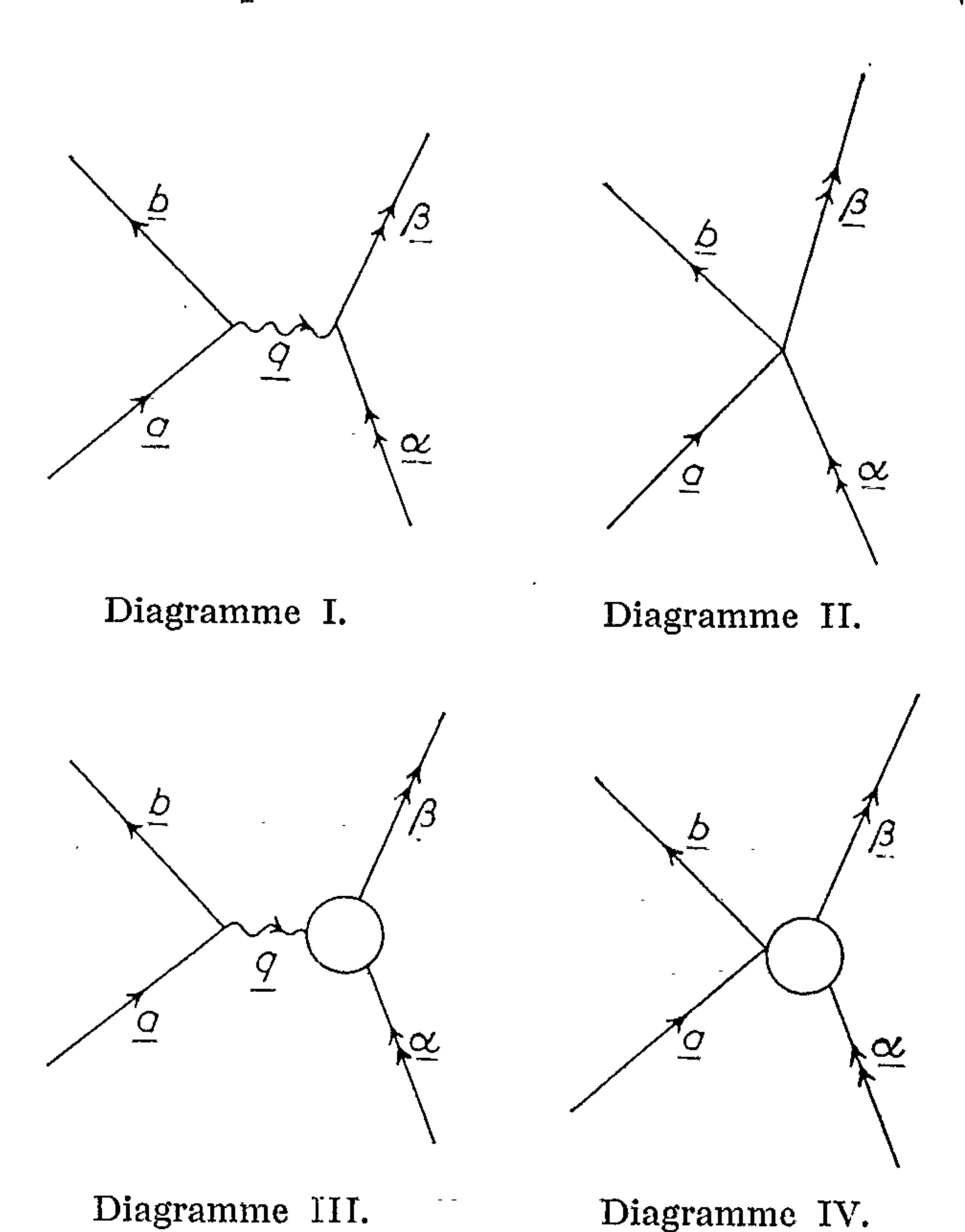


Diagramme I. Diagramme II.

Diagramme III. Diagramme IV.

En fait c'est le rapport entre ces deux termes qui nous intéresse ici. On obtient

$$\sigma_{\text{e. m.}} = \mathrm{A}\frac{8\pi\varepsilon\alpha}{q^2}[(\mu^2+m^2)(y-x)+(x^2+y^2)],$$

$$\sigma_{\text{v. p.}} = \mathrm{A}\frac{4mG}{\sqrt{2}}[(\mu^2+x)(\underline{s}.\underline{b})+(y-3x)(\underline{s}.\underline{\alpha})],$$

où

$$q^2=(\underline{a}-\underline{b})^2=2(y-x)<0,$$

$$x=(\underline{a}.\underline{\alpha}), \qquad y=(\underline{b}.\underline{\alpha}).$$

Nous supposons maintenant les conditions expérimentales suivantes : Une particule légère ($\underline{a}$) est envoyée avec une énergie de l'ordre de 1 GeV sur une cible lourde ($\underline{\alpha}$), la particule $\underline{a}$ étant seule polarisée. Pour le rapport de branchement $\lambda=\sigma_{\text{v. p.}}/\sigma_{\text{e. m.}}$, on obtient un résultat parti-

culièrement simple dans le cas de la diffusion en arrière :

$$\lambda = 6,2.10^{-4}\frac{x}{M_p^2} = 6,2.10^{-4}\frac{\mu E}{M_p^2},$$

où E est l'énergie du faisceau et M_p la masse du proton. Pour un angle de diffusion quelconque

$$\lambda = \frac{3,1.10^{-4}}{M_p^2}(x-y)\frac{2x^2-\mu^2(x-y)}{(x^2+y^2)-\mu^2(x-y)},$$

ce qui donne les valeurs du tableau I pour quelques cas envisagés.

TABLEAU I.

Valeur de $10^4\lambda$ (diagrammes I et II).

	Énergie du faisceau (GeV). 0,32.	0,81.	1.	2.	2,41.	5.
Transfert (GeV/c). 0,5	2	–	0,44	0,42	–	0,40
1	–	5,03	3,11	2,03	–	1,72
2	–	–	–	–	15	9,3

2° *Calcul avec facteurs de forme* (diagrammes III et IV de la figure 1). Nous avons introduit dans le calcul pour la diffusion $e-p$ ou $\mu-p$, d'une part les facteurs de forme électromagnétiques de Hofstadter (1), d'autre part un modèle simplifié pour les facteurs de forme de l'interaction faible [les facteurs de forme vectoriels étant pris identiques à ceux de Hofstadter, le facteur de forme axial F_A étant celui de Primakoff (2)]. Les résultats sont consignés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Valeur de $10^4\lambda$ (diagrammes III et IV).

	Énergie du faisceau (GeV). 0,32.	0,81.	1.	2.	2,41.	5.
Transfert (GeV/c). 0,5	1,28	–	0,53	0,46		0,42
1	–	4,71	3,45	2,24	–	1,80
2	–	–	–	–	–0,35	2,24

On voit que ces deux calculs donnent des résultats du même ordre pour des transferts de 0,5 ou 1 GeV/c. Pour les transferts de l'ordre de 2 GeV/c, les résultats du second calcul sont obtenus à l'aide de facteurs de forme extrapolés très en dehors de la zone où ils ont pu être mesurés jusqu'à présent.

Les taux de branchement sont évidemment très faibles. Toutefois, on pourrait éventuellement envisager une expérience différentielle, avec inversion de la polarisation, qui permettrait d'isoler l'effet de violation de la parité.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(1) HOFSTADTER et HERMAN, *Phys. Rev. Let.*, 6, 1961, p. 293.

(2) PRIMAKOFF, *Muon capture in hydrogen in Second Bergen International School of Physics*, 1962, Christian Fronsdal Editor, New-York, 1963, p. 138.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'itération de tronçons de lignes sans pertes d'impédances caractéristiques bornées.* Note (*) de MM. **Serge Lefeuvre** et **Jean-Claude Matheau**, transmise par M. Léopold Escande.

On détermine le domaine d'évolution d'une impédance susceptible d'être transformée en une impédance Z par n tronçons de lignes sans pertes d'impédances caractéristiques bornées ($r < R_c < R$) disposés en chaîne.

Dans une Note précédente [1] ont été donnés des résultats relatifs à la transformation d'impédance par deux tronçons de ligne disposés en série et dont les impédances caractéristiques étaient comprises entre deux limites r et R. Cette limitation est toujours valable ici.

L'étude du système algébrique a été dégrossie à l'aide d'une machine analogique et les figures 1, 2 et 3 représentent les courbes (C_0), (C_1), (C_2) en coordonnées réduites ($x = X/r$, $y = Y/r$) pour quelques valeurs du rapport $R/r = \alpha$, le paramètre d'évolution étant $\lambda = A/r$.

D'une façon plus générale, lorsque Z_{n-1} décrit la courbe (C_{n-1}) les couples associés à Z_{n-1} décrivent l'un (C_{n-2}), l'autre (C_n) d'équation :

pour n pair :

$$x_n = \frac{\lambda a^{n+2}(1 - a^2)}{\lambda^2[1 - a^{2(n+2)}] + a^2[a^{2(n+1)} - 1]},$$

$$y_n = \frac{\pm a\sqrt{[a^{2(n+1)} - 1][a^{2(n+2)} - 1]}}{\lambda^2[1 - a^{2(n+2)}] + a^2[a^{2(n+1)} - 1]}\sqrt{(a^2 - \lambda^2)(\lambda^2 - 1)};$$

pour n impair :

$$x_n = \frac{\lambda a^{n+1}(1 - a^2)}{\lambda^2[a^{2(n+1)} - 1] + 1 - a^{2(n+2)}},$$

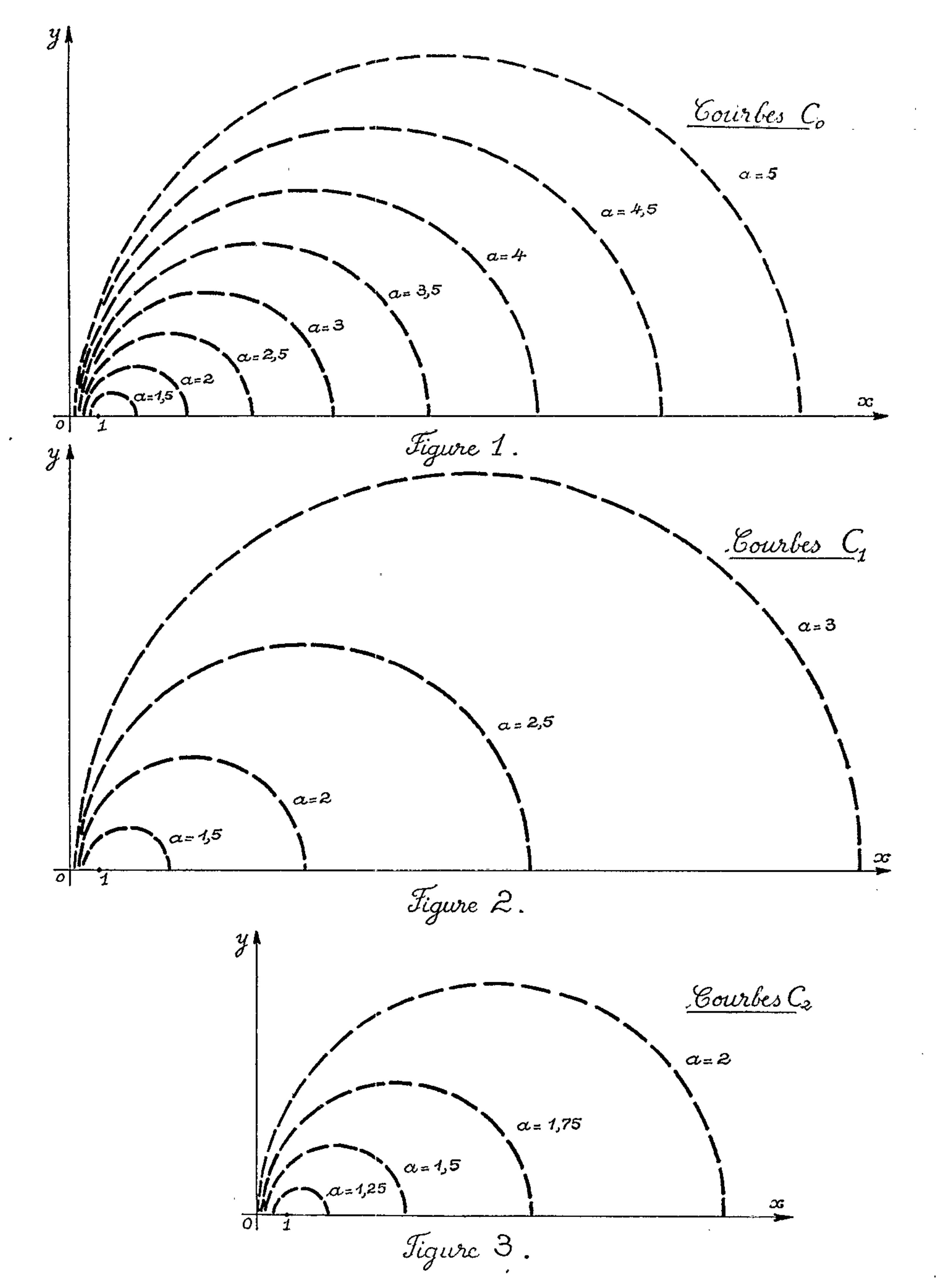
$$y_n = \frac{\pm\sqrt{[a^{2(n+1)} - 1][a^{2(n+2)} - 1]}}{\lambda^2[a^{2(n+1)} - 1] + 1 - a^{2(n+2)}}\sqrt{(a^2 - \lambda^2)(\lambda^2 - 1)}.$$

Ces courbes étant anallagmatiques, il suffit de les tracer jusqu'au point de contact $(\lambda = \sqrt{a})$ de la tangente issue de l'origine.

Si $(\mathfrak{I})_2$ est le domaine associé à Z, tel que si $Z' \in (\mathfrak{I})_2$, Z' soit transformable en Z à l'aide de deux tronçons de ligne; une impédance Z' sera transformable en Z par trois tronçons si $(\mathfrak{I}') \cap (\mathfrak{I})_2 \neq \varnothing$.

On peut ainsi associer à Z des domaines $(\mathfrak{I}) = (\mathfrak{I})_1, (\mathfrak{I})_2, (\mathfrak{I})_3, \ldots, (\mathfrak{I})_{n-1}$, et la possibilité de transformation de Z' en Z avec n tronçons sera

$$(\mathfrak{I}') \cap (\mathfrak{I})_{n-1} \neq \varnothing.$$



Nota. — Seule la portion des courbes située dans le demi-plan supérieur a été représentée.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

([1]) J.-C. MATHEAU, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4369.

(*Laboratoire d'Électronique et Haute Fréquence, E.N.S.E.E.H.T., 2, rue Camichel, Toulouse.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Propagation des ondes électromagnétiques dans les semi-conducteurs, en présence d'une induction magnétique continue* $\vec{\mathbf{B}}$. Note (*) de M. **Jacques Grémillet**, présentée par M. Maurice Ponte.

Il s'agit d'étudier la propagation d'une onde électromagnétique dans les semi-conducteurs, en présence d'une induction magnétique continue, dans le cas général où la masse des porteurs de charges électriques n'est pas scalaire et où champs électromagnétiques alternatifs et induction magnétique continue ont des directions arbitraires. L'analyse fait apparaître une anisotropie de propagation conférant des constantes de propagation différentes à deux ondes polarisées elliptiquement en sens inverse.

Antécédents. — L'étude constitue en fait une généralisation du mode de propagation « Hélicon » décrit par P. Aigrain ([1]), mis en évidence par Libchaber et Veilex ([2]) dans InSb à 10 000 MHz, par J. Grémillet ([3]) dans InSb dans la gamme des ondes métriques et décamétriques, par Bowers ([3]) et Chambers ([4]) dans les métaux à basse température.

Analyse. — Le problème est de résoudre les équations de Maxwell dans un milieu dans lequel la densité de courant associée au déplacement des porteurs de charge q et de masse matricielle

$$(m) = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix}$$

est déterminée à partir de la vitesse des porteurs, donnée par

$$j\omega(\vec{v}) = q\left(\frac{1}{m}\right)\left(\vec{\mathcal{E}} + \vec{v} \wedge \vec{\mathbf{B}}\right) - \left(\frac{\vec{v}}{\tau}\right),$$

relation fondamentale de la dynamique exprimée en régime entretenu et écrite en notation matricielle.

La densité de courant qu'on peut en déduire se met sous la forme de la somme de trois termes :

— le courant de conduction usuel en l'absence d'induction magnétique continue avec néanmoins une altération de l'amplitude et de la phase;

— une densité de courant représentée par un vecteur tournant dans le plan de rotation cyclotron;

— une densité de courant polarisée rectilignement suivant la direction de l'induction magnétique.

L'effet de l'induction magnétique est donc d'introduire une densité de courant polarisée elliptiquement dans un plan qui, en général, n'est pas le plan de polarisation de l'onde ni le plan de rotation cyclotron.

Le report de l'expression de la densité de courant dans les équations de Maxwell fait apparaître une constante diélectrique complexe apparente, qui peut être représentée par une matrice hermitique si l'on néglige les collisions affectant la course des porteurs dans le semi-conducteur, ce qui

revient à admettre que le produit de la pulsation cyclotron par le temps de relaxation est grand devant l'unité.

Se basant sur l'hermiticité de la matrice représentant la constante diélectrique, le système des équations de Maxwell peut être ramené à l'étude d'une onde plane se propageant dans la direction de l'un des axes de repérage de l'espace où l'onde se propage, la matrice de constante diélectrique ayant, en outre, deux éléments diagonaux égaux, c'est-à-dire

$$\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{\mathcal{E}} = -j\omega\mu_0\vec{\mathcal{H}},$$

$$\left(\overrightarrow{\mathrm{rot}}\,\vec{\mathcal{H}}\right) = j\omega\begin{pmatrix} \varepsilon & \varepsilon' & \varepsilon'' \\ \varepsilon'^{*} & \varepsilon & \varepsilon''' \\ \varepsilon''^{*} & \varepsilon'''^{*} & \varepsilon_z \end{pmatrix} \times \left(\vec{\mathcal{E}}\right) \qquad \text{(où } \varepsilon'^{*} \text{ désigne le complexe conjugué de } \varepsilon'\text{)},$$

$$\vec{\mathcal{E}} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ 0 \end{pmatrix} \qquad \text{(propagation le long de l'axe 3)}.$$

La résolution immédiate de ce système d'équations conduit à la conclusion annoncée.

S'il existe une solution onde plane se propageant dans le semi-conducteur, la solution élémentaire des équations de Maxwell est constituée, en général, de deux ondes polarisées elliptiquement en sens inverse et dont les constantes de propagation sont différentes. Pour chacune de ces ondes le milieu se comporte comme un diélectrique de constante diélectrique apparente scalaire $\varepsilon \pm \sqrt{\varepsilon'\,\varepsilon'^{*}}$.

En considérant le cas particulier où la masse des porteurs est scalaire et le plan de polarisation de l'onde perpendiculaire à $\vec{\mathbf{B}}$, la formulation simple déjà connue de l'effet « Hélicon » est retrouvée.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(1) P. AIGRAIN, *Proceedings of the international conferences on semi-conductor Physics*, Prague, 1960; Czechoslovakian Academy of Sciences, Prague, 1961.
(2) LIBCHABER et VETLEX, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 774.
(3) GRÉMILLET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2792.
(4) BOWERS, *Phys. Rev. Lett.*, 7, 1961, p. 339.
(5) CHAMBERS, *Proc. Roy. Soc.*, 270, 1962, p. 417.

(*Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil,*
Centre de Recherches physicochimiques,
12, *rue de la République, Puteaux, Seine.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Second système du spectre d'arc du plutonium. Nouveaux niveaux pairs des spectres* I *et* II *et potentiel d'ionisation de* PuI. Note (*) de MM. **Jacques Bauche**, **Jean Blaise** et **Mark Fred**, présentée par M. Francis Perrin.

Un second système de niveaux appartenant aux configurations $5f^5 6d7s^2$, $5f^5 6d^2 7s$, $5f^5 7s^2 7p$, $5f^5 6d7s7p$ et $5f^5 6d^2 7p$ a été établi expérimentalement dans le spectre de PuI; l'étude théorique de la configuration $5f^5 6d7s^2$ a été abordée. Le niveau fondamental de ce second système se place à 6 313,6 K au-dessus de $5f^6 7s^2\ {}^7F_0$. On indique les énergies de nouveaux niveaux pairs des spectres I et II. Le potentiel d'ionisation de PuI est 5,8 V environ.

1. Nous avons publié récemment la structure du multiplet fondamental $5f^6 7s^2\ {}^7F$ du plutonium neutre (Pu I) [1] et celle des multiplets fondamentaux $5f^6 7s$ (^8F et ^6F) du plutonium une fois ionisé (Pu II) [2].

Les déplacements isotopiques ^{239}Pu-^{240}Pu mesurés par Gerstenkorn [3] lui avaient permis de déceler la présence de transitions $5f^5 6d7s7p \rightarrow 5f^5 6d7s^2$ par leur grand déplacement négatif ($\sim -$ 200 mK) et de transitions $5f^5 6d7s^2 \rightarrow 5f^6 7s^2$ par leur déplacement positif ($\sim +$ 130 mK).

Grâce à l'effet Zeeman, nous avons reconnu rapidement le niveau le plus profond de la configuration $f^5 ds^2$ ($^7K_4^o$) et nous avons édifié un second système de niveaux en le prenant comme base. Ce système comporte actuellement 16 niveaux de $f^5 ds^2$, 3 de $f^5 d^2 s$ (tableau III) et 128 niveaux pairs des configurations $f^5 s^2 p$, $f^5 dsp$ et $f^5 d^2 p$ (tableau IV).

2. Nous avons abordé l'étude théorique des niveaux profonds de $5f^5 6d7s^2$ suivant le schéma proposé par Judd pour les configurations $f^n d$ [4]. Comme pour les autres actinides notés par Judd dans son tableau I, la valeur de g pour le niveau fondamental $J = 4$ de la configuration montre que le couplage J_j semble mieux adapté que le couplage LS :

$$J = 4, \qquad g = 0{,}49 \begin{cases} \text{en couplage LS : } {}^7K_4 \ldots\ldots\ldots\ldots & g = 0{,}400 \\ \text{en couplage } J_j \text{ : } (5/2,\ 3/2)\ 4 \ldots & g = 0{,}479 \end{cases}$$

Dans une première étape, on considère donc le couplage J_j pur entre le fondamental du « cœur » Pu II $f^5 s^2\ {}^6H_{5/2}$ et l'électron $d\ {}^2D_{3/2}$. On parvient ainsi aux valeurs groupées dans les tableaux I et II, à rapprocher des tableaux VI et IX de Judd.

Il faut remarquer la position relative des niveaux $J = 2$ et $J = 3$: l'ordre des quatre niveaux ($f^n L_1 S_1 J_1$, $d\ {}^2D_{3/2}$) J ($L_1 S_1 J_1$ est le fondamental de f^n) n'est déjà plus l'ordre inversé par rapport à J pour $n = 5$.

TABLEAU I.

Energies (en K) *des termes profonds de* $f^5 d$ (*valeurs des intégrales de Slater comme pour* Th III).

^5H.....	6 301,5	^7G.....	− 6 518,0
^5I.....	4 125,6	^7F.....	− 7 053,5
^5K.....	838,1	^7H.....	−10 614,1
^5G.....	− 341,7	^7I.....	−11 342,2
^5F.....	−1 836,2	^7K.....	−15 048,0

TABLEAU II.

Énergies (en K) *des niveaux profonds de* Pu I, $5f^5\,6d7s^2$; $\Omega = 0,47$ (*).

J = 1........	3 222
J = 2........	2 699
J = 3........	2 553
J = 4........	0

(*) Ω (Pu I) = G_3 (Pu II; 5f, 7s)/G_3 (Th III; 5f, 7s) (1) et G_3 (Pu II; 5f, 7s) = 354 K (2).

TABLEAU III.

Configuration.	Notation J_j.		J.	T_{exp} (K).	T_{calc} (K).	g_{exp}.	g_{calc}.
$f^5 ds^2$....	(5/2, 3/2)		4	0	0	0,49	0,50
»	»		2	2 454,4	2 428	0,36	0,28
»	(7/2, 3/2)		5	3 073,0	3 304	0,80	0,83
»	(5/2, 3/2)		3	3 410,5	2 443	0,46	0,44
»	»		1	4 173,2	4 690	0,35	−0,01
»	(5/2, 5/2)		0	5 433,5	6 863	0/0	0/0
»	(7/2, 3/2)		3	5 526,9	6 442	0,81	0,84
»	»		4	5 845,6	5 390	0,84	0,84
»	(5/2, 5/2)		1	5 864,2	7 204	0,52	0,91
»	(7/2, 3/2)		2	6 008,8	7 251	1,03	0,98
»	(9/2, 3/2)		6	6 037,8	–	0,98	(1,00)
»	(5/2, 5/2)		2	7 203,8	7 760	0,89	0,87
»	»	? (*)	3	7 412,8	(9 690)	1,14	(0,90)
»	»	? (*)	5	7 978,4	(10 525)	0,97	(0,81)
»	»	?	4	8 539,5	10 962	0,81	0,85
$f^5 d^2s$....	–		4	8 598,3	–	0,49	–
$f^5 ds^2$....	–		2	8 935,8	–	0,72	–
$f^5 d^2s$....	–		5	10 207,4	–	0,75	–
»	–		4	11 732,4	–	0.71	–

(*) Plutôt (9/2, 3/2).

Nous nous sommes limités, d'une part au calcul des niveaux provenant des seuls couplages ($f^5\,[^6H_{5/2}]$, $d_{3/2}$ et $d_{5/2}$) et ($f^5\,[^6H_{7/2}]$, $d_{3/2}$), d'autre part à la considération des « impuretés » importantes de $[^6H_{5/2}]$ et $[^6H_{7/2}]$; nous avons tenu compte des interactions entre niveaux de même J. Les développements approchés des niveaux du cœur sont :

$$\left[{}^6H_{\frac{5}{2}}\right] : \quad 0,8521\,|{}^6H) - 0,3942\,|_3\,{}^4G_{30}) - 0,3442\,|_3\,{}^4G_{20})\,;$$

$$\left[{}^6H_{\frac{7}{2}}\right] : \quad 0,9131\,|{}^6H) - 0,3141\,|_3\,{}^4G_{30}) - 0,2600\,|_3\,{}^4G_{20})$$

[renormalisation des résultats de Wybourne sur Pu IV $5f^5$ (5)].

Tableau IV.

Niveaux pairs.

T (K).	J.	g.	T (K).	J.	g.	T (K).	J.	g.
10 991,5.......	2		22 426,8.......	3	0,98	27 105,0.......	5	0,86
11 462,9.......	2		22 480,3.......	3	1,11	27 177,1.......	5	1,08
11 584,1.......	3	0,46	22 520,9.......	5	0,97	27 184,5.......	3	0,78
12 235,4.......	2		22 592,6.......	5	1,12	27 250,5.......	1	0,43
12 405,2.......	2		22 695,8.......	4	0,72	27 693,2.......	0	0/0
14 514,8.......	4	0,35	22 890,7.......	5	0,91	27 728,4.......	3	0,81
15 103,9.......	4	0,80	23 241,2.......	3	0,83	28 165,9.......	4	0,93
16 708,7.......	5	0,83	23 311,4.......	2	0,91	28 280,6.......	3	1,19
16 816,0.......	5	1,17	23 332,1.......	1	0,69	28 347,5.......	4	1,09
17 287,7.......	1	0,57	23 769,5.......	5	1,16	28 421,7.......	3	0,90
17 492,7.......	1	0,09	23 799,7.......	6	1,04	28 427,6.......	5	1,06
17 652,8.......	3	0,76	23 820,5.......	3	1,20	28 574,5.......	5	1,07
17 917,2.......	2	0,41	24 004,6.......	2	0,95	28 592,9.......	5	0,93
17 974,2.......	3	0,60	24 058,3.......	3	0,65	28 606,7.......	3	0,95
18 269,1.......	2	0,64	24 081,3.......	4	0,92	28 740,9.......	3	1,00
18 440,0.......	4	0,96	24 083,4.......	5	1,02	28 756,5.......	5	0,88
18 637,3.......	3	0,83	24 147,8.......	5	0,99	28 872,0.......	1	0,91
18 812,0.......	1	0,31	24 230,6.......	3	0,97	28 884,5.......	3	1,07
18 847,0.......	3	0,81	24 336,4.......	0	0/0	29 452,7.......	4	1,06
18 894,9.......	2	0,49	24 400,5.......	4	1,14	29 707,6.......	3	1,05
18 962,0 (*)...	1	~0,70	24 450,7.......	6	0,98	29 856,5.......	4	0,94
19 292,0.......	4	1,17	24 465,9.......	3	0,88	29 890,8.......	3	1,20
19 460,7.......	6	0,92	24 562,2.......	4	1,07	29 941,1.......	5	1,04
19 665,9.......	1	1,28	24 772,9.......	5	0,80	29 978,3.......	3	0,99
19 780,0.......	1	—0,08	24 885,0.......	3	1,10	30 106,7.......	5	1,04
19 891,9.......	3	0,68	25 063,5.......	4	0,97	30 122,6.......	3	1,10
19 976,8.......	5	1,13	25 099,5.......	3	0,75	30 214,3.......	3	0,93
20 037,2.......	4	0,80	25 138,1.......	4	1,06	30 296,4.......	2	1,03
20 047,4.......	5	0,81	25 222,4.......	5	1,02	30 314,1.......	4	1,01
20 093,8.......	2	0,97	25 384,0.......	4	1,19	30 363,4.......	4	1,15
20 117,5 (*)...	3	~0,81	25 507,0.......	4	1,24	30 414,1.......	3	0,91
20 135,9 (*)...	3	~0,95	25 671,1.......	3	1,10	30 816,0.......	5	1,00
20 997,8.......	5	1,04	25 703,9.......	4	1,02	31 489,7.......	3	1,11
21 244,8.......	0	0/0	25 731,2.......	1	0,78	31 721,4.......	6	1,12
21 283,9.......	4	0,92	25 753,1.......	2	0,91	31 845,6.......	6	1,06
21 415,2.......	3	1,05	25 790,1.......	4	1,05	32 025,9.......	4	1,07
21 659,2.......	4	0,99	26 323,5.......	3	0,82	32 076,0.......	4	1,07
21 804,5.......	3	1,25	26 355,5.......	3	1,00	32 149,5.......	1	0,74
21 822,2.......	2	1,11	26 496,3.......	4	0,89	32 868,5.......	2	1,02
21 981,7.......	4	1,14	26 555,6.......	5	0,92	32 923,6.......	2	1,21
22 183,3.......	4	0,81	26 655,3.......	4	1,12	33 193,8.......	3	0,86
22 224,5.......	7	1,08	26 720,3.......	3	0,92	33 667,5.......	3	0,88
22 419,4.......	4	1,05	27 675,4.......	5	1,08			

(*) Niveau sensible à l'effet Paschen-Pack.

Outre Ω (Pu I) = 0,47, nous avons choisi des valeurs vraisemblables des paramètres utiles,

$$\zeta_d = 1\,550\ \mathrm{K}\ \ (^4)\qquad \text{et}\qquad \mathrm{T}\left(\left[{}^6\mathrm{H}_{\frac{7}{2}}\right]\right) - \mathrm{T}\left(\left[{}^6\mathrm{H}_{\frac{5}{2}}\right]\right) = 3\,000\ \mathrm{K}\ \ (^5):$$

il serait illusoire de chercher, par ajustement des paramètres, à améliorer l'accord acceptable que montre le tableau III.

3. Nous avons déjà trouvé un certain nombre de transitions reliant les deux systèmes : le niveau ${}^7K_4^o$ se place à 6 313,6 K au-dessus du niveau fondamental ${}^7F_0$. La liste des longueurs d'onde de ^{239}Pu de 6 969 à 8 623 Å qui nous a été communiquée par Klinkenberg et ses collaborateurs du Laboratoire Zeeman, et celle des longueurs d'onde de 1 à 2,5 μ de Bovey et Steers (6) nous ont grandement facilité la recherche de la connexion.

4. Nous avons étendu la classification des spectres I et II; le tableau V indique les nouveaux niveaux pairs; le nombre des niveaux impairs trouvés est de 293 dans le premier système de Pu I et de 239 dans Pu II.

TABLEAU V.

Spectre.	Niveaux.	T_{exp} (K).	g_{exp}.
Pu I	$f^6 s^2\,{}^5D_0$	9 772,5	0/0
	$f^6 ds\,{}^9H_1$	13 528,4	−0,56
	$f^6 ds\,{}^9H_2$	14 342,1	0,86
	$f^6\,7s\,8s\,{}^9F_1$	31 572,6	2,40
Pu II	$f^6 s\,{}^6D_{\frac{1}{2}}$	10 188,4	2,40
	$f^6 d\,{}^8H_{\frac{3}{2}}$	12 007,0	−0,01
	$f^6 d\,{}^8H_{\frac{5}{2}}$	13 725,7	0,78
	$f^6 d\,{}^8H_{\frac{7}{2}}$	15 488,0	1,07

A partir de la position du niveau $5f^6 7s 8s\,{}^9F_1$, on peut estimer que le potentiel d'ionisation de Pu I est de l'ordre de 5,8 V, par analogie avec le spectre de Tm I (7).

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) J. BLAISE, M. FRED, S. GERSTENKORN et B. R. JUDD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2403.
(2) J. BAUCHE, J. BLAISE et MARK FRED, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5091.
(3) S. GERSTENKORN, *Ann. Physique*, 13e série, 7, 1962, p. 367.
(4) B. R. JUDD, *Phys. Rev.*, 125, 1962, p. 613.
(5) B. G. WYBOURNE, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2301.
(6) L. BOVEY et E. B. M. STEERS, *Spectroch. Acta*, 16, 1960, p. 1184.
(7) J. BLAISE et R. VETTER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 630.

(*Laboratoire Aimé Cotton, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, États-Unis.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *L'étude du niveau* 7^3S_1 *du mercure par la méthode de résonance magnéto-optique.* Note (*) de MM. **Ion I. Agârbiceanu, Ion M. Popescu, Ilie Cucurezeanu** et **Virgil Vasiliu**, transmise par M. Horia Hulubei.

Nous avons étudié le niveau 7^3S_1 du mercure par la méthode de résonance magnéto-optique de J. Brossel et A. Kastler ([1]). Le montage expérimental, similaire à celui de Brossel et Julienne ([2]), a été caractérisé notamment par les données suivantes : le champ magnétique alternatif, produit par un générateur de 500 W, sur les fréquences de 143,2 et 284,6 MHz, avait une stabilité de la fréquence de 10^{-4} pour une durée de 3 h. L'homogénéité du champ magnétique continu, dans le volume de la cuve de résonance, était d'environ 9.10^{-5} avec une stabilité de 2.10^{-4} par heure. Le système détecteur était constitué par deux photomultiplicateurs FEU 17 A et par un amplificateur courant continu différentiel de sensibilité 10^{-11} A par division et 5.10^{-12} A dérive par heure. La source optique était une lampe à mercure refroidie par courant d'eau.

Les lignes de résonance magnétique, obtenues par la détection de la variation du degré de polarisation de la raie 4 358 Å avec le changement de population des sous-niveaux Zeeman de l'état 7^3S_1, sont représentées sur les figures 1 et 2. Sur ces figures on indique aussi la pression de Hg (p_{Hg}), la pression de N_2 (p_{N_2}), l'amplitude relative du champ alternatif (H_1) et la valeur du signal maximal ($I_M = I_\pi - I_\sigma$) au moment de la résonance.

Les lignes de résonance magnétique obtenues à une pression d'azote de 6 torr ont un profil lorentzien, en accord avec les résultats théoriques ([3]). La variation de la pression de Hg de 2.10^{-4} torr à $1,7.10^{-3}$ torr ne change pas la demi-largeur de la ligne de résonance (*fig.* 1 *a* et 1 *b*). Cela pourrait être attribué au fait que les états 7^3S_1 ($L = 0$) de Hg sont peu sensible aux chocs avec les mêmes atomes dans l'état fondamental ([4]). Si l'on porte la pression d'azote dans la cuve de résonance de 6 à 22 torr, la largeur de la ligne de résonance s'accroît et son profil devient gaussien (*fig.* 2). A la pression d'azote de 22 torr, nous avons pu obtenir la résonance seulement en élevant la fréquence du générateur au double de la fréquence fondamentale, c'est-à-dire à 286,4 MHz; cette valeur remplit la condition $\nu > \tau^{-1}$.

Ayant à notre disposition un système récepteur sensible et un générateur haute fréquence de puissance suffisante même à 286,4 MHz, nous avons obtenu la résonance du niveau 7^3S_1 aussi par le moyen de la raie 4 047 Å (*fig.* 3).

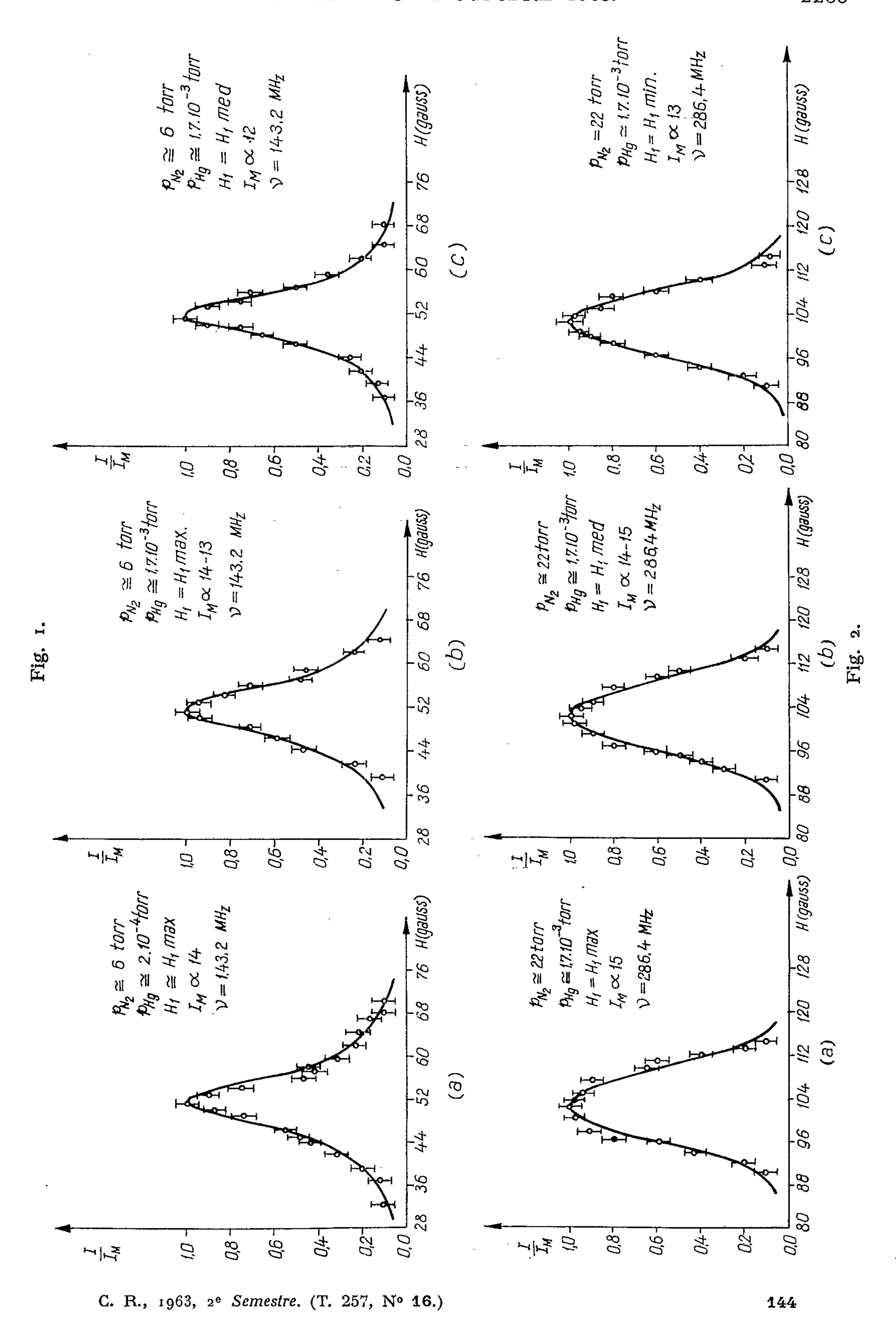

I/I_M
H (gauss)
(a)
p_N2 ≅ 6 torr
p_Hg ≅ 2.10^-4 torr
H1 ≅ H1 max
I_M ∝ 14
ν = 143,2 MHz
(b)
p_N2 ≅ 6 torr
p_Hg ≅ 1,7.10^-3 torr
H1 = H1 max.
I_M ∝ 14-13
ν = 143,2 MHz
(c)
p_N2 ≅ 6 torr
p_Hg ≅ 1.7.10^-3 torr
H1 = H1 med
I_M ∝ 12
ν = 143,2 MHz
(a)
p_N2 ≅ 22 torr
p_Hg ≅ 1,7.10^-3 torr
H1 = H1 max
I_M ∝ 15
ν = 286,4 MHz
(b)
p_N2 ≅ 22 torr
p_Hg ≅ 1,7.10^-3 torr
H1 = H1 med
I_M ∝ 14-15
ν = 286,4 MHz
(c)
p_N2 = 22 torr
p_Hg ≃ 1.7.10^-3 torr
H1 = H1 min.
I_M ∝ 13
ν = 286,4 MHz

Fig. 1.

Fig. 2.

Les mesures ont été faites à une pression d'azote de 22 torr, à laquelle on obtient le maximum d'intensité du triplet de fluorescence de Hg ([5]) et à la fréquence de 286,4 MHz, imposée par la condition $\nu > \tau^{-1}$, mentionnée plus haut. On doit remarquer pourtant que la raie 4 047 Å est moins propice pour l'étude de la résonance du niveau 7^3S_1 du mercure que la raie 4 358 Å. On remarque aussi que le profil de la ligne obtenue (*fig.* 3) est gaussien.

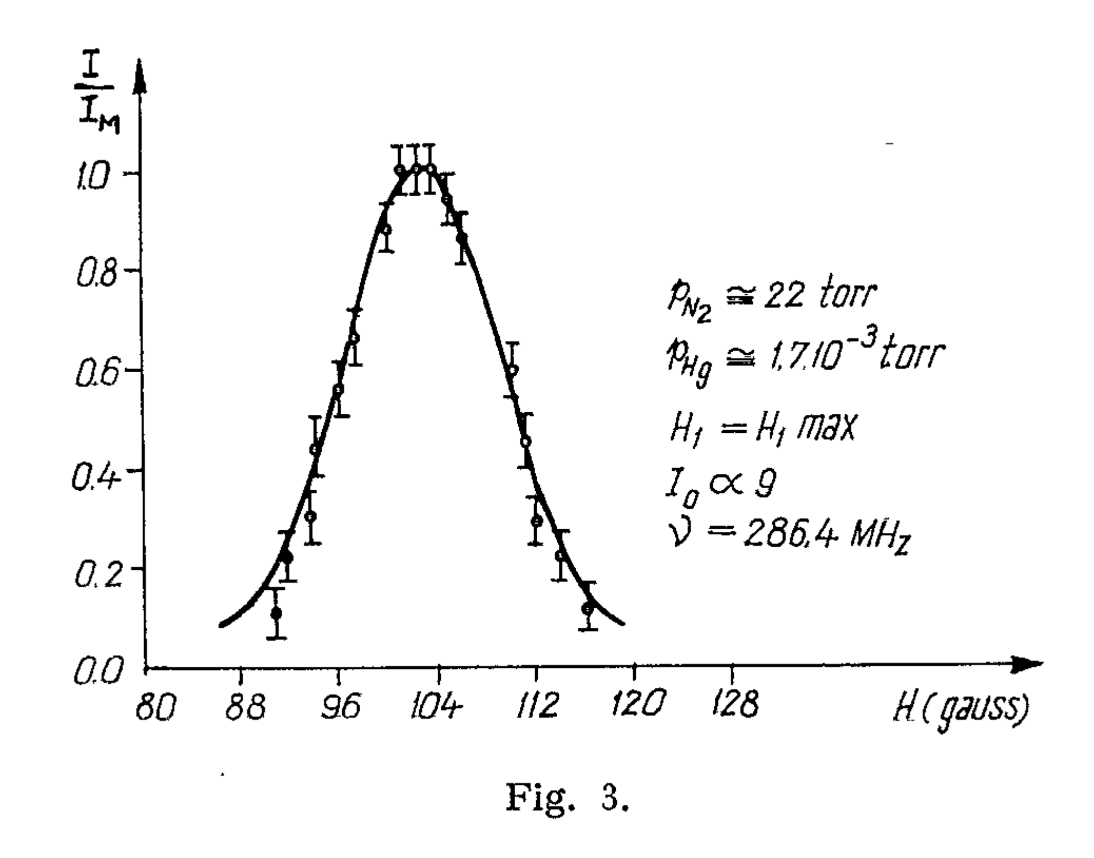


Fig. 3.

Nos mesures nous ont permis de calculer le facteur de Landé du niveau 7^3S_1 en obtenant la valeur

$$g = 1,9983 \pm 0,0090$$

en bon accord avec la valeur théorique, $g = 2$.

A l'aide de la relation $\gamma\Delta H = 2\tau^{-1}$, nous avons déduit le temps de vie moyenne du niveau 7^3S_1

$$\tau = (1,116 \pm 0,060).10^{-8}\,s$$

en bon accord avec les résultats récents de ([2]) et ([6]). Les lignes de résonance de la figure 2 mettent en évidence d'une manière certaine, l'influence des chocs des molécules d'azote sur les atomes de Hg dans l'état excité 7^3S_1. Les calculs nous donnent, pour le temps entre les collisions déphasantes, à une pression d'azote de 22 tor, la valeur

$$\tau_c = (2,716 \pm 0,146).10^{-8}\,s.$$

Une étude antérieure ([7]), menée par voie purement polarimétrique ne nous a pas permis de mettre en évidence cet effet. Un Mémoire détaillé sur ce travail va paraître prochainement ailleurs.

(*) Séance du 5 août 1963.

(1) J. BROSSEL et A. KASTLER, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 1213.

(2) J. BROSSEL et C. JULIENNE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 2127.

(3) J. BROSSEL, *Ann. Phys.*, 7, 1952, p. 622.

(4) A. C. G. MITCHELL et M. W. ZEMANSKY, *Resonance Radiation and Excited Atoms*, Cambridge at the University Press, 1934.

(5) I. AGARBICEANU, I. CUCUREZEANU, V. VASILIU et I. POPESCU, *Optika i Spektroskopia*, 11, vîp., 1961, p. 289.

(6) E. BRANNEN, F. R. HUNT, R. H. ADLINGTON et R. W. NICHOLS, *Nature*, 175, 1955, p. 810; *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 30, n° 4, 1955, p. 32.

(7) I. AGÂRBICEANU, I. CUCUREZEANU, I. POPESCU et V. VASILIU, *Optika i Spektroskopia*, 15, vîp. 1, 1963, p. 18.

(*Institut de Physique atomique, Bucarest.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Sur les conditions de mesure des fréquences propres des ions négatifs moléculaires.* Note (*) de M. **Théodore V. Ionescu**, transmise par M. Horia Hulubei.

Nous avons montré, dans quelques Mémoires antérieurs, que les fréquences propres des ions négatifs moléculaires d'oxygène et d'hydrogène engendrés entre la cathode et la colonne positive d'une décharge en courant continu peuvent être mises en évidence en mesurant le courant de grille d'un oscillateur dans l'inductance duquel est introduit un tube à décharge ([1]). Le vide y était produit et entretenu par une pompe rotative double à l'huile, capable de diminuer la pression jusqu'à 3.10^{-5} mm de mercure.

Le résonateur du circuit oscillant comprenait, dans notre cas, une, quatre ou neuf spires de 30 cm de diamètre avec, en série, un condensateur, dont l'armature mobile était mise à la terre.

Nos observations se réfèrent à deux catégories de phénomènes.

a. Impuretés engendrées durant la décharge. — Si, après avoir introduit dans le tube, de l'air ou de l'oxygène, et avoir réduit la pression jusqu'à 10^{-4} mm de mercure, on lui applique une tension appropriée, on pourra mettre en évidence les fréquences d'absorption de l'ion négatif d'oxygène qui, pourtant, disparaissent petit à petit. En même temps, on constate que la pression dans le tube a monté jusqu'à 5.10^{-3} mm de mercure et qu'elle s'y maintient à peu près à cette valeur, même si l'on prolonge la décharge.

Dans la figure 1, aussi bien que dans les suivantes, les courbes représentent la variation du courant de grille; l'intensité de ce courant est marquée en ordonnée, et la fréquence de l'oscillateur en abscisse. Les fréquences propres, calculées en fonction du nombre quantique moléculaire de rotation, sont notées sur des lignes parallèles aux ordonnées [([2]), ([3])].

Les fréquences sont variées aussi bien dans le sens croissant que dans le sens décroissant; c'est pourquoi les courbes sont doubles; la tension constante, appliquée entre l'anode mise à la terre et la cathode, était de 3 600 V. La courbe 1 correspond à la pression la plus basse, tandis que les courbes 5 et 6 correspondent à la pression de 5.10^{-3} mm de mercure; les autres à des pressions intermédiaires s'élevant à partir de la courbe 1 vers la courbe 6.

Si c'est de l'hydrogène pur qu'on introduit dans le tube, les fréquences propres des ions négatifs ne pourront être observées que dans le cas des pressions supérieures à 10^{-2} mm de mercure. Si, cependant, c'est de l'azote pur, obtenu en chauffant le nitrure de sodium, qu'on introduit, on observera facilement, même à des pressions inférieures à 10^{-2} mm de

mercure, les fréquences propres des ions négatifs d'hydrogène. L'hydrogène apparaissant dans le mélange provient de la décomposition de la vapeur d'huile et, puisque dans le cas mentionné ci-dessus, la pression de l'hydrogène dans le tube ne dépasse pas 5.10^{-3} mm de mercure, il s'ensuit qu'il s'agit ici d'une réaction réversible : hydrogène $\rightleftharpoons$ vapeur d'huile. C'est à cet hydrogène qui détruit l'oxygène, en formant avec lui la vapeur d'eau, que sont dues les variations dans les absorptions apparaissant dans la figure 1.

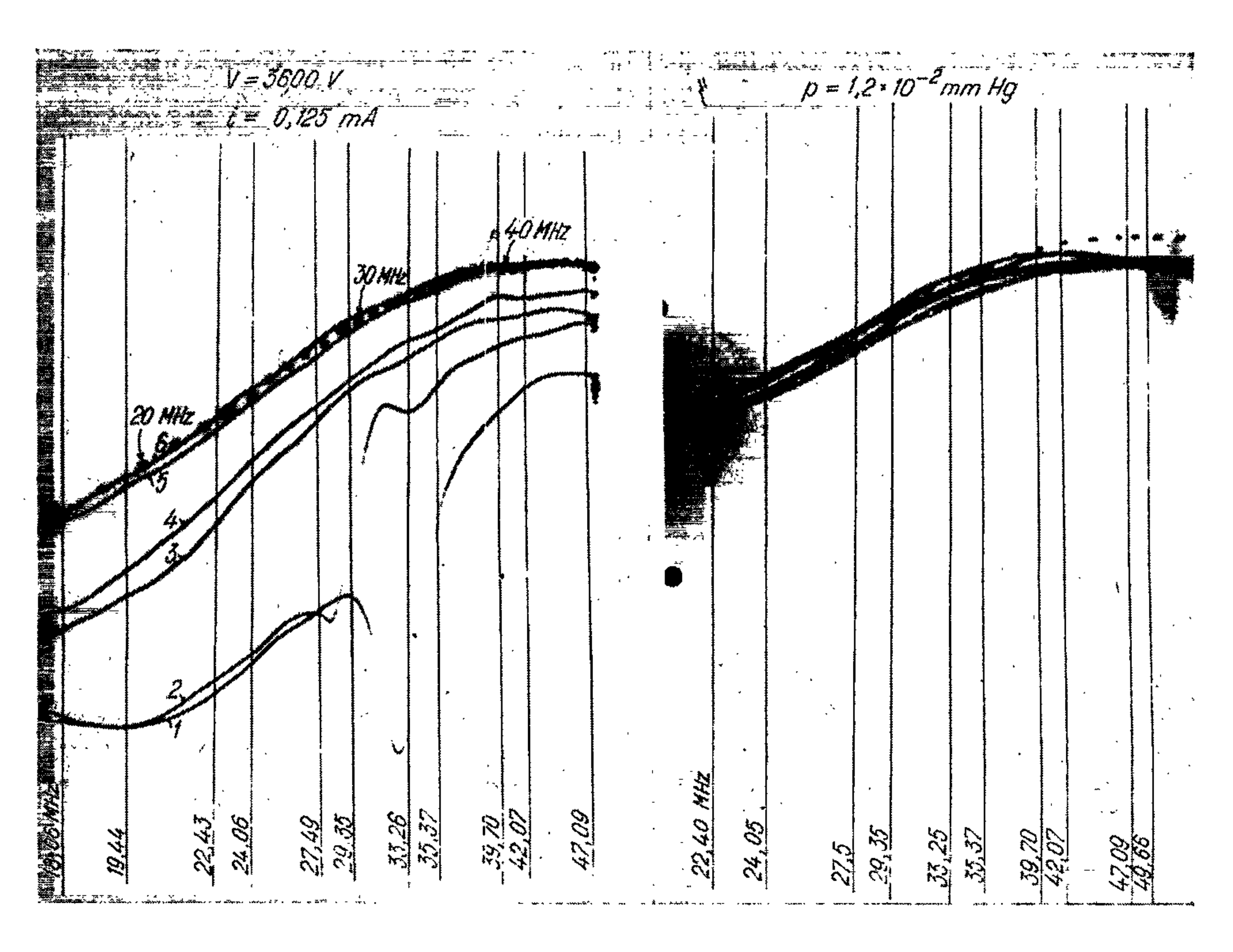


Fig. 1. Fig. 2.

Aux pressions inférieures à 10^{-2} mm de mercure, les ions négatifs formés dans l'hydrogène pur ne cèdent aux autres molécules d'hydrogène qu'une partie de l'énergie qu'ils ont empruntée à l'oscillateur, mais la même quantité d'hydrogène, contenue dans le mélange hydrogène-azote, cède aux molécules du mélange la presque totalité de leur énergie et les absorptions sont très marquées.

b. Observations concernant le mode de couplage de l'oscillateur avec le gaz ionisé. — Nous avons calculé les fréquences d'absorption des ions négatifs moléculaires dans l'hypothèse qu'on peut faire varier l'énergie potentielle magnétique de l'ion par l'action du champ électromagnétique de haute fréquence [2].

Si le tube est introduit dans l'inductance, les ions négatifs sont simultanément soumis au champ magnétique de haute fréquence et au champ

électrique engendré entre les spires de la bobine, ou entre les différentes parties d'une même spire si elle n'en comporte qu'une seule.

Ensuite, nous avons retiré le tube de la bobine et avons placé celle-ci au voisinage immédiat du tube, l'axe de celui-ci étant perpendiculaire à l'axe de la bobine; c'est-à-dire que nous avons éliminé l'action du champ électrique. Les résultats sont représentés sur la figure 2. On voit que les absorptions caractéristiques ne se produisent pas d'une manière appréciable. Si, cependant, nous plaçons le tube entre les armatures d'un condensateur, monté en parallèle sur le condensateur variable de l'oscillateur, et formé de deux petites plaques métalliques minces (5×5 cm) collées

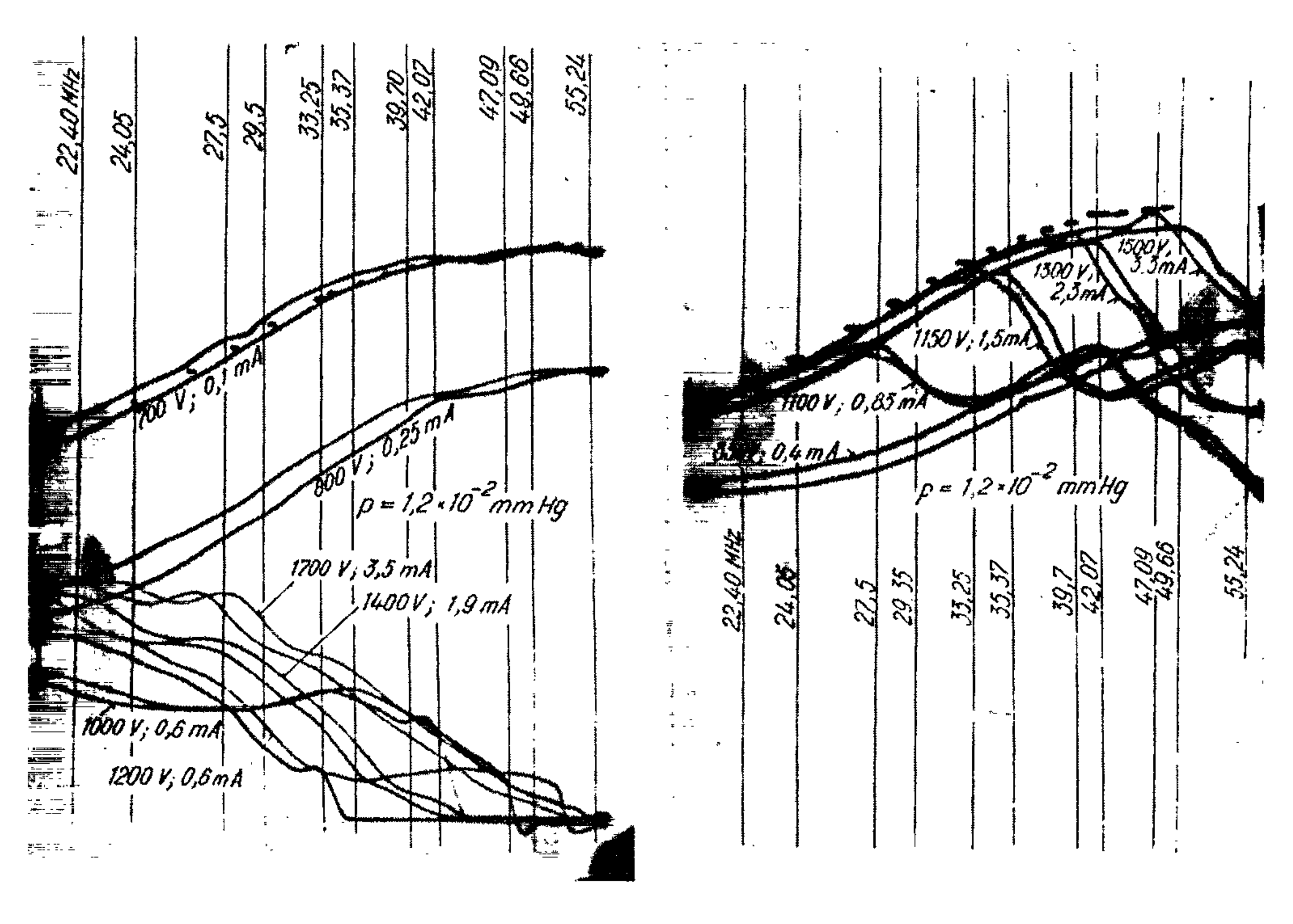


Fig. 3. Fig. 4.

au tube, on obtiendra les courbes de la figure 3. Si, maintenant, on écarte ces petites plaques à 8 cm du tube (de chaque côté), les courbes revêtiront les formes données dans la figure 4. Les courbes, enregistrées dans l'air, portent les indications : pression du gaz, intensité i du courant dans le tube, potentiel V appliqué au tube.

Les courbes de la figure 3 montrent qu'il y a un fort couplage entre le gaz ionisé et l'oscillateur. Pour quelques fréquences d'absorption (33,25, 42,07 et 47,09 MHz) le courant de grille tombe à zéro et l'oscillateur cesse d'osciller.

La différence de potentiel constant, entre le tube et le condensateur variable étant très grande, il résulte une accumulation de charges négatives à l'intérieur du tube, du côté des plaques du condensateur.

Les mesures s'effectuent dans les meilleures conditions lorsque les plaques du condensateur se trouvent à une distance de 5-10 cm de la paroi du tube, ou bien lorsque le tube est introduit dans la bobine, dont le diamètre doit alors, nécessairement, être assez grand.

Si elle est extérieure au tube, la bobine pourra être aussi petite qu'on veut. D'autre part, la capacité du condensateur de couplage avec le gaz étant très petite, les électrons libres ne sont pas capables de produire une variation sensible de la fréquence de l'oscillateur. C'est par cette méthode que nous avons déterminé les fréquences propres des ions négatifs moléculaires d'oxygène et d'hydrogène jusqu'à 80 MHz.

c. Luminescence du gaz aux basses pressions. — Si la fréquence de l'oscillateur est maintenue autour de 1 MHz, le tube se trouvant entre les plaques du condensateur et la pression étant comprise entre 10^{-4} et 10^{-3} mm de mercure, le gaz acquiert une luminescence remplissant tout l'espace occupé par le gaz à basse pression; l'intensité de cette luminescence augmente chaque fois que la fréquence de l'oscillateur est égale à l'une des fréquences propres des ions négatifs.

La puissance du tube de l'oscillateur est de 0,1 W et la puissance consommée dans le tube à décharge est de quelques millièmes de watt. C'est le même phénomène, qui a déjà été signalé dans une Note précédente [4].

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(1) Th. V. Ionescu et O. C. Gheorghiu, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 898; 246, 1958, p. 2250; 250, 1960, p. 2182.

(2) Th. V. Ionescu, *Revue de Physique* (Académie de la République Populaire Roumaine, 1, 1956, p. 19).

(3) Th. V. Ionescu, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 520.

(4) Th. V. Ionescu et O. C. Gheorghiu, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3598.

(Faculté de Physique de l'Université de Bucarest, Roumanie.)

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Polarisation statique et spectre hertzien de solutions diluées de phénol dans le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de M. **Ladislas Raczy**, transmise par M. Louis Néel.

Nous donnons les résultats d'une étude de solutions diluées de phénol dans le tétrachlorure de carbone, à partir des polarisations statiques et complexes. Nous précisons la nature des diverses associations intermoléculaires existant au sein de la solution, et les énergies d'activation correspondantes.

A. Résultats expérimentaux. — *a. Polarisation statique.* — Les mesures de permittivité statique (ε_0) (polarisation statique) ont été effectuées aux températures 0, 25 et 50°C; les concentrations molaires s'échelonnent de 0,002 à 0,10.

La figure 1 donne les variations du paramètre de corrélation g [1] en fonction de la concentration (moles par litre). Les variations du facteur g sont très différentes avec la température.

b. Spectre hertzien. — Nous avons tracé le spectre hertzien de quelques solutions de concentrations molaires comprises entre 0,005 et 0,18 à 25°C. Les techniques de mesure aux très hautes fréquences (jusque 150 GHz) sont décrites par ailleurs [(2), (3), (4)]. Quelques résultats expérimentaux sont donnés sur la figure 2 en représentation classique de Cole et Cole.

Interprétation des résultats obtenus. — Des travaux récents en infrarouge et R. M. N. [(5), (6)] ont montré l'existence au sein de la solution, de différentes structures associées : dimères, trimères, etc. Mais la nature exacte des associations reste très controversée, notamment en ce qui concerne la forme cyclique ou non cyclique des dimères.

Théoriquement, les mesures diélectriques doivent permettre de préciser ce point. On peut légitimement supposer qu'aux très faibles concentrations l'élément majoritaire est le monomère avec une faible proportion de dimères [hypothèse confirmée par le tracé du spectre hertzien d'une solution diluée (*fig.* 2), le domaine est pratiquement de type Debye]. Il semble qu'aux faibles concentrations les molécules s'associent préférentiellement en dimères ouverts; en effet la polarisation *croît* avec la concentration ($g>1$). Ce résultat est différent de celui observé sur les alcools primaires [7] et tertiaires [8].

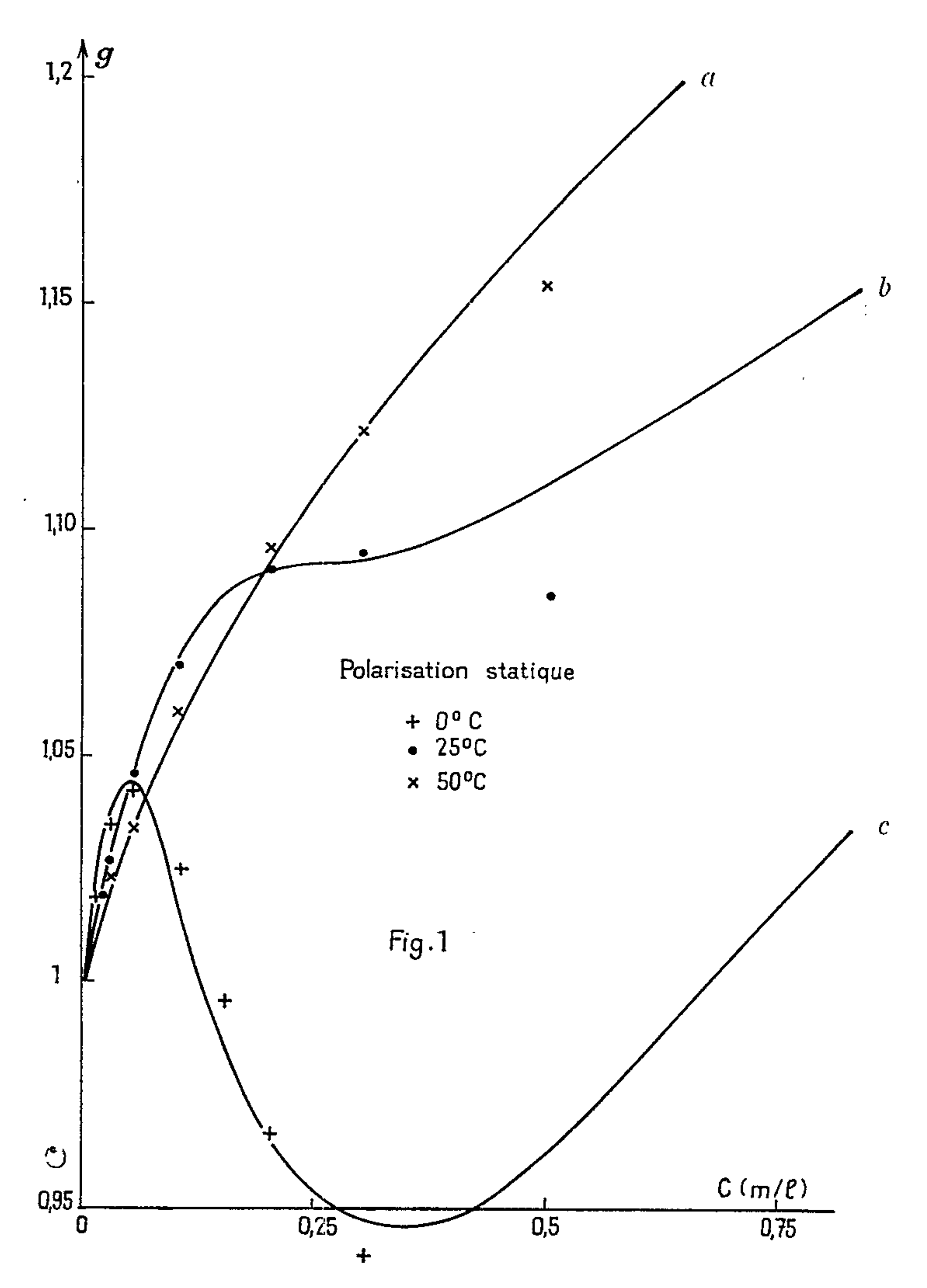
Cependant à 0°C la courbe $g = f(C)$ est décroissante. Seule la présence de multimères cycliques d'ordre supérieur à 2 permet d'interpréter cette décroissance. (Présence d'un point d'inflexion). Nous pensons qu'une association en trimères cycliques est responsable de ce mécanisme.

La formation de trimères est confirmée par les travaux de P. Delvalle sur le phénol par mesure de pression de vapeur ([9]). Nous avons porté simultanément (*fig.* 3) ses résultats en pourcentage de monomères, dimères, trimères, etc. et la courbe de polarisation statique, en fonction de la concentration. Le maximum de trimères correspond effectivement au point d'inflexion précédemment mentionné.

Nous avons tenté d'interpréter semi-quantitativement nos résultats en supposant un double équilibre :

(1) monomère + monomère $\overset{K_1}{\leftrightarrow}$ dimère ouvert,

(2) mon + mon + mon $\overset{K'_3}{\leftrightarrow}$ trimère fermé.



Polarisation statique.

Solutions de phénol dans le tétrachlorure de carbone. T = 25°C.

Courbes expérimentales : *a*, T = 50°C; *b*, T = 25°C; *c*, T = 0°C.

Points théoriques : × T = 50°C; ● T = 25°C; + T = 0°C.

Ces relations ne sont qu'une première approximation et il faut en toute rigueur envisager la formation de multimères de tous ordres (partie basse fréquence du spectre hertzien). Nous avons néanmoins obtenu des résultats acceptables sur *le sens de variation* de g pour des concentrations inférieures à 0,35 mole/l (*fig.* 1, points théoriques).

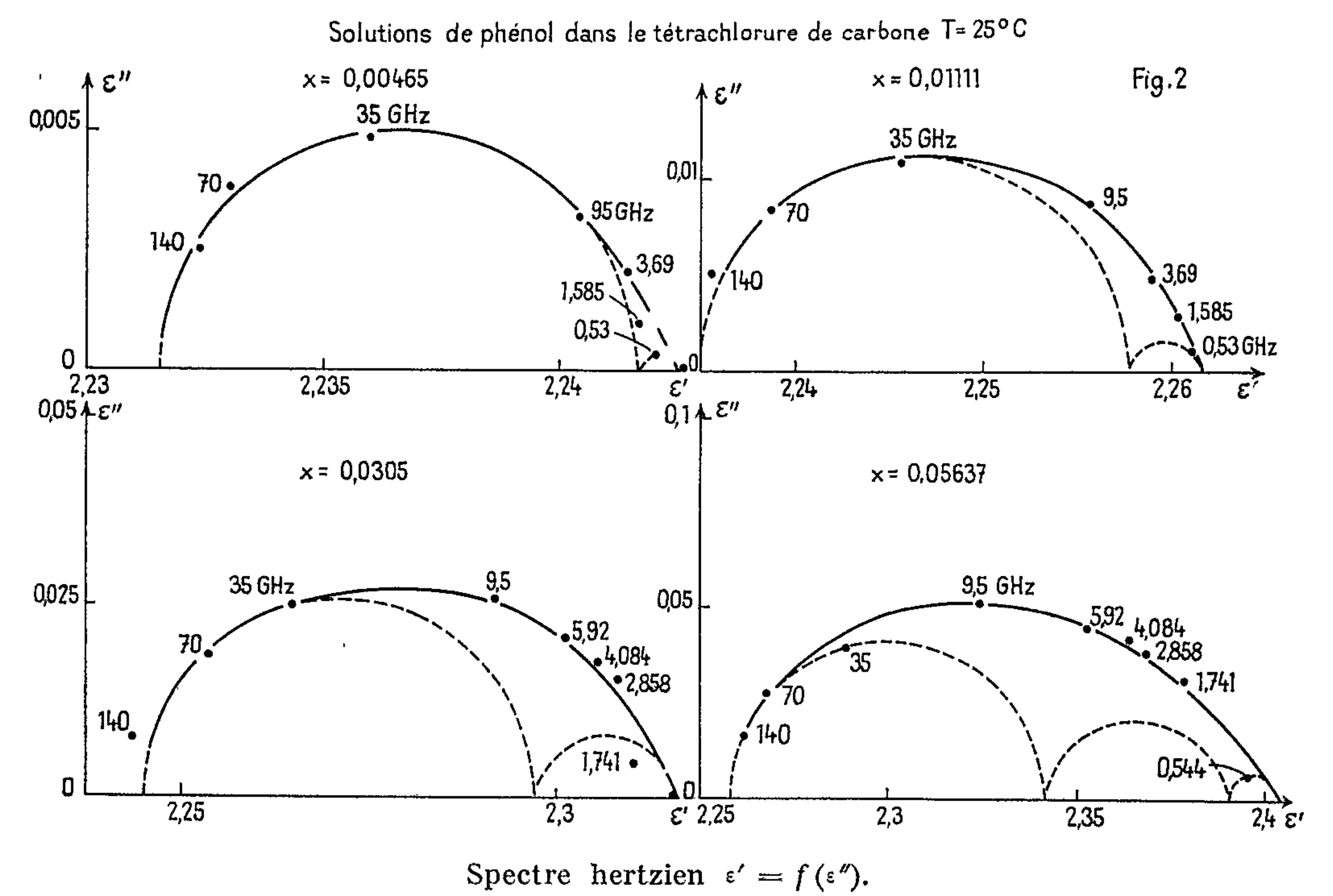
Le tableau suivant donne les valeurs de K_1 et K'_3 aux différentes températures :

	T (°C).		
	0.	25.	50.
K_1	2,1	1,1	0,66
K'_3	8	0,8	0,085

Nous en avons déduit l'énergie d'activation ΔH du dimère et du trimère.

Dimère ouvert : ΔH = 4,1 kcal/mole;

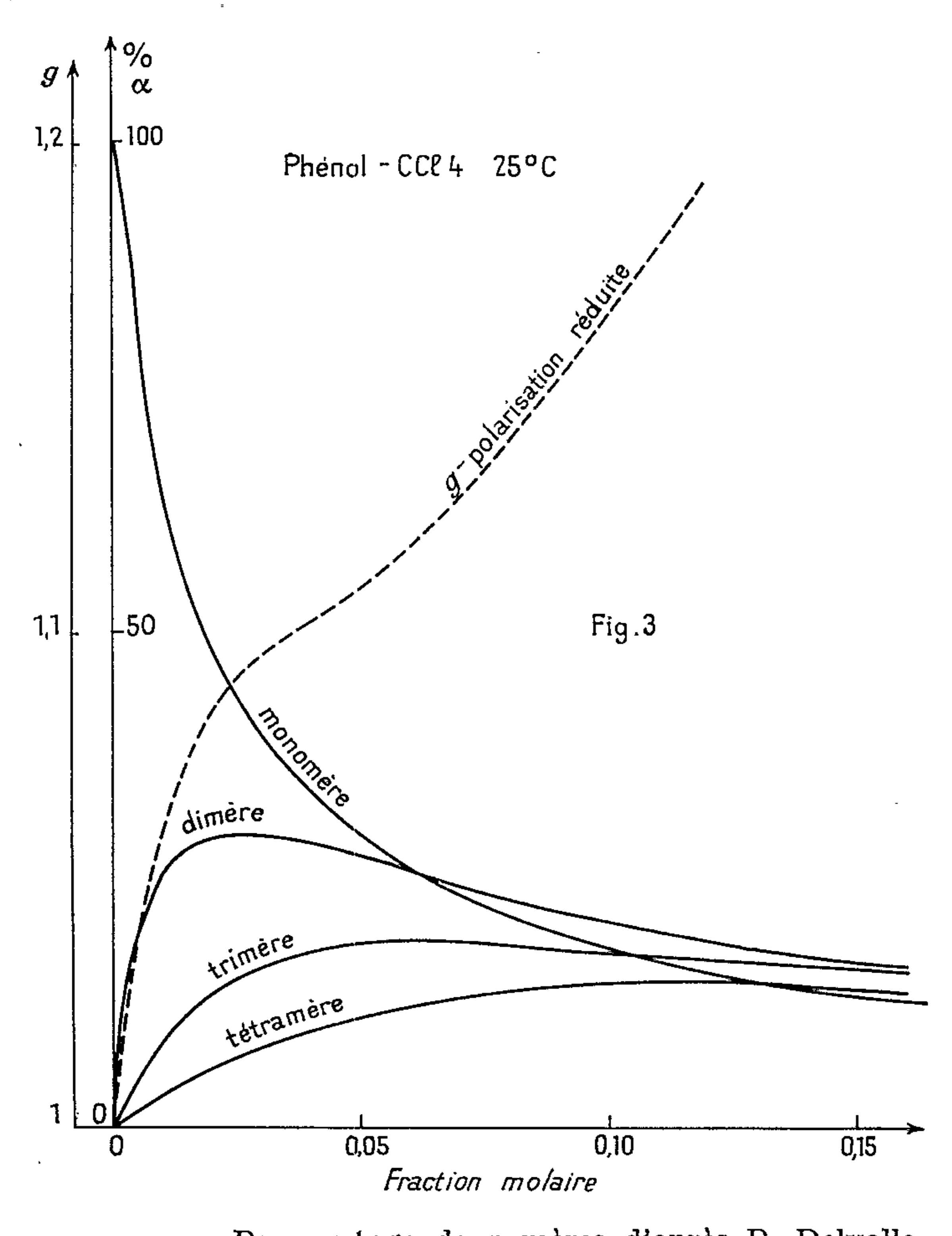
Trimère fermé : ΔH = 15,6 » .



Spectre hertzien $\varepsilon' = f(\varepsilon'')$.
Solutions de phénol dans le tétrachlorure de carbone. T = 25°.

Nos résultats montrent que l'étude de solutions diluées de corps polaires dans un solvant inerte, à partir des polarisations statiques et complexes, permet d'obtenir des informations semi-quantitatives sur la nature exacte des diverses associations intermoléculaires, en bon accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes physicochimiques. Nous avons étendu cette

étude à différents dérivés du phénol (orthocrésol : di-méthyl-2.6 phénol; métacrésol : tert-butyl-2 paracrésol; paracrésol : di-tert-butyl-2.6 paracrésol) et pensons ainsi pouvoir préciser l'influence de la position et de la forme des substituants sur la relaxation diélectrique et l'associativité de ces corps (4).



———— Pourcentage de n mères d'après P. Delvalle.
- - - - - Polarisation statique phénol CCl_4 à 25°.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) *g*, polarisation réduite du phénol en solution, calculée à partir de la formule de Fröhlich.

(2) E. Constant, *Thèse*, Lille, 1962.
(3) R. de Wavrechin, *Thèse*, Lille, 1963.
(4) L. Raczy, *Thèse* (sous presse).
(5) E. D. Becker, *J. Chem. Phys.*, 31, 1959, p. 269.
(6) M. Maguire et R. West, *Spectrochim. Acta*, 17, 1961, p. 369.
(7) R. Liebaert, *Thèse*, Lille, 1962.
(8) L. Raczy et E. Constant, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1478.
(9) P. Delvalle, *Thèse*, Paris, 1961.

(*Laboratoire de Radioélectricité et Électronique de la Faculté des Sciences de Lille,*
50, *rue Gauthier-de-Chatillon, Lille.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Bandes d'absorption infrarouge dues à l'ion* SO_4^{--} *dans* $CuSO_4.5H_2O$ *et dans* $Na_2SO_4.10H_2O$. Note (*) de M. **Itaru Gamo** et Mme **Hisako Gamo**, transmise par M. Auguste Rousset.

Mesure des spectres d'absorption infrarouge de l'ion SO_4^{--} dans les deux substances, et interprétation fondée sur les structures cristallines.

On a mesuré entre 4 000 et 650 cm^{-1}, les spectres d'absorption des deux cristaux à 25°C, en employant un spectrophotomètre Infracord de Perkin-Elmer avec optique de NaCl. La technique de la pâte de Nujol a été utilisée.

Entre 1200 et 950 cm^{-1}, on a observé des bandes caractéristiques des vibrations de valence S—O dans l'ion SO_4^{--}, que montre la figure 1. Le tableau I donne les fréquences observées (en cm^{-1}), avec un essai d'attribution tenant compte de l'élévation de la fréquence avec la diminution de la longueur de liaison.

Tableau I.

$CuSO_4.5H_2O$.	$Na_2SO_4.10H_2O$.	Attribution.
1 200 F fine	1 280 m	$S—O_1$
1 170 F »	1 180 F	$S—O_3$
1 000 F très fine	1 090 F	$S—O_4$
966 F » »	988 m très fine	$S—O_2$

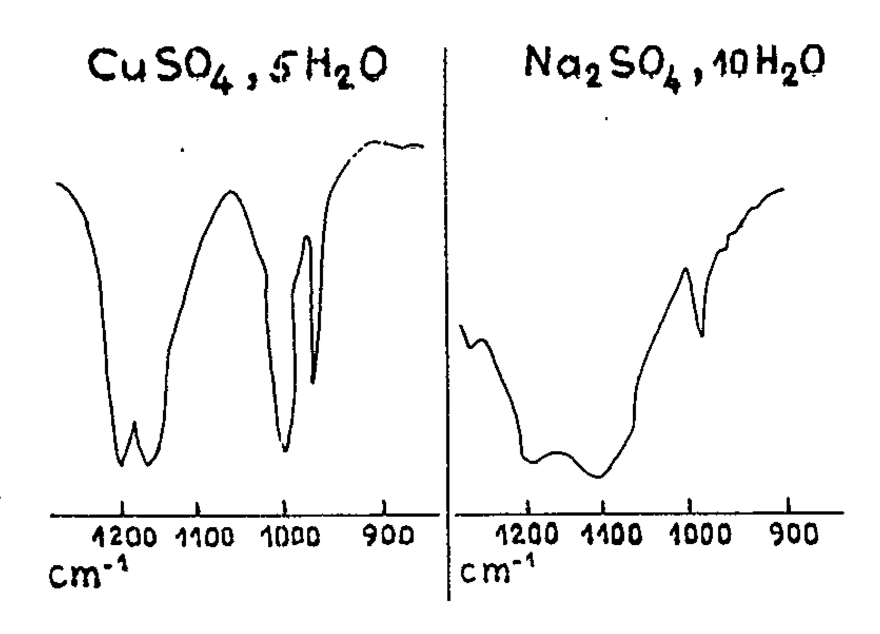
Les structures cristallines des deux substances ont été récemment déterminées en détail, par diffraction des neutrons ([1]) et par celle de rayons X ([2]) respectivement. Il n'y a qu'une famille d'ions SO_4^{--} dans la maille fondamentale. Le tableau II donne les distances interatomiques

Tableau II.

	$CuSO_4.5H_2O$.	O—O.	$Na_2SO_4.10H_2O$.	O—O.
$S—O_1$	$1{,}46_7$	2,68 2,70 –	1,43	2,81 2,83 2,86
$S—O_2$	$1{,}50_1$	2,72 2,75 2,83	1,50	2,78 2,86 2,93
$S—O_3$	$1{,}47_8$	2,79	1,44	2,80 2,92 3,00
$S—O_4$	$1{,}49_0$	2,79 2,99 –	1,49	2,75 2,76 2,85
$O_1—\hat{S}—O_2$	110°		111°	
$O_1—\hat{S}—O_3$	111		110	
$O_1—\hat{S}—O_4$	111		107	
$O_2—\hat{S}—O_3$	109		109	
$O_2—\hat{S}—O_4$	108		109	
$O_3—\hat{S}—O_4$	108		111	

(en angströms) et les angles de valence de l'ion SO_4^{--} dans chaque cristal, avec les distances entre chaque atome O de SO_4^{--} et les atomes O des H_2O les plus voisins, qui forment avec lui des liaisons par l'hydrogène.

Il est intéressant d'observer qu'une déformation très légère du tétraèdre régulier fait apparaître clairement des transitions interdites et que, de plus, les aspects des bandes sont très sensibles à cette déformation, comme le montre une comparaison des spectres des deux substances.



Les tétraèdres sont complètement irréguliers et les quatre distances S—O sont différentes les unes et les autres. Par suite, la théorie de la vibration normale prévoit quatre bandes dues aux vibrations de valence S—O, à l'approximation qui néglige les couplages entre les SO_4^{--} dans la maille fondamentale (la structure des bandes due aux couplages est cachée dans les limites d'erreur expérimentale). De ce point de vue, le nombre théorique des vibrations de valence est en accord avec celui observé.

Dans $Na_2SO_4 . 10H_2O$, les différences d'intensité entre les bandes à 1280 et 988 cm^{-1} (moyennes) et celles à 1180 et 1090 cm^{-1} (fortes), peuvent être attribuées à la variation de polarité de la liaison S—O sous l'effet des forces de la liaison par l'hydrogène formé entre l'atome O de cette liaison et chacune des molécules H_2O les plus voisines.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) G. E. BACON et N. A. CURRY, *Proc. Roy. Soc.*, A 226, 1962, p. 95.

(2) H. W. RUBEN, D. H. TEMPLETON, R. D. ROSENSTEIN et I. OLOVSSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 820.

(*Laboratoire des Recherches scientifiques et technologiques de l'Université de Waseda, Shinjuka, Tokio, Japon.*)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude expérimentale de l'anisotropie magnétique de la liaison localisée dans quelques molécules.* Note (*) de Mlle **Jacqueline de Villepin**, présentée par M. Paul Pascal.

La méthode générale d'étude expérimentale de l'anisotropie magnétique de la liaison localisée a été exposée dans un précédent Mémoire (1). Son application, dont un exemple a été traité en détail dans le cas de l'iode (1), est étendue à l'étude magnétique de sept autres composés.

Les mesures magnétiques donnent, pour chacun d'eux, les valeurs des composantes non nulles du tenseur des susceptibilités relatif à un référentiel ORST lié au cristal. Ces valeurs sont indiquées, dans le tableau I, avec le système auquel appartiennent les cristaux étudiés et la correspondance entre les axes du trièdre trirectangle ORST et les axes cristallographiques a, b, c.

Tableau I.

Composé.	Système.	ORST.	$-\chi_{RR}$.	$-\chi_{SS}$.	$-\chi_{TT}$.	χ_{RS}.
Soufre	Orthorh.	$Oabc$	127,879	124,423	124,018	-
Acide succinique	Monocl.	$Oac'b$	59,134	59,850	56,096	2,411
» adipique	»	$Oac'b$	82,060	83,292	78,877	0,858
Iodoforme	Hexagon.	$Oa'bc$	128,310	128,310	95,281	-
Hexachloroéthane	Orthorh.	$Oacb$	116,127	101,792	117,480	-
Acide maléique	Monocl.	$Oac'b$	41,531	60,633	41,236	-
Tétraiodoéthylène	»	$Oca'b$	164,576	161,298	148,126	−0,294

L'exploitation de ces résultats est basée sur l'intervention des éléments ou groupements anisotropes de la molécule. Le découpage de la molécule en ses éléments découle, d'une part des données fournies sur sa structure par les rayons X, d'autre part d'hypothèses, particulières à chaque corps, qui sont relatives à la distribution électronique dans la molécule et à la position des atomes d'hydrogène.

De la discussion approfondie de toutes les données cristallographiques et magnétiques qui sont, suivant les cas, comparées ou combinées dans les différentes alternatives structurales, nous extrayons les résultats suivants qui paraissent les plus probables.

Les éléments et groupements anisotropes, rencontrés dans ces molécules et leurs axes principaux magnétiques x, y, z (susceptibilités correspondantes K_x, K_y, K_z) sont définis de la façon suivante :

Groupement relatif à un atome de soufre S_4 (deux demi-liaisons S_4—S et deux doublets libres de S_4) :

x, bissectrice extérieure de l'angle SS_4S;
y, bissectrice intérieure du même angle;
z, normale au plan des deux liaisons S_4—S.

Liaisons S—S, C—C, C—H, C—O *et groupements « liaisons* C—X » (liaison C—X et doublets libres de l'halogène X) *avec* X = I *ou* Cl :

x, direction de la liaison;
y ou z, direction quelconque normale à x; $K_y - K_z = 0$.

Double liaison C=C (électrons π et σ) :

x, direction de la liaison C—C;
z, normale au plan des orbitales sp^3;
y, normale à x et z.

Groupement COH (liaison O_2—H + électrons π de $C=O_1$ + doublets libres des atomes d'oxygène) :

z_{COH}, normale au plan O_2—$C=O_1$;
x_{COH}, dans le plan O_2CO_1, fait l'angle γ avec la direction $x_{C=O_1}$ de la liaison $C=O_1$;
y_{COH}, normale à x_{COH} dans le plan O_2CO_1.

Groupement CO_2H (groupement COH et deux liaisons simples C—O) :

La disposition des axes est la même que celle des axes du groupement COH avec un angle différent γ' entre x_{CO_2H} et $x_{C=O_1}$.

Les valeurs des deux seules inconnues de position γ et γ' de ces axes et celles des anisotropies principales des éléments et groupements anisotropes des sept molécules étudiées sont réunies dans le tableau II.

TABLEAU II.

Élément ou groupement anisotrope.	$K_x - K_z$.	$K_y - K_z$.	Angle x, $x_{C=O_1}$.
Liaison S—S	>11,88	–	–
Groupement relatif à l'atome S_1	7,87	4,01	–
Liaison C—C	2,83	–	–
» C—H	1,57	–	–
» C—O	9,30	–	–
Groupement COH	– 9,31	–1,95	$\gamma = 35°9$
Groupement CO_2H (*) acide succinique	5,21	2,12	$\gamma' = 12°4$
Groupement CO_2H (*) » adipique	5,88	1,45	$\gamma' = 12°1$
« Liaison » $C_{tétragonal}$ — I	–31,5	–	–
» C—Cl	– 7,35	–	–
Double liaison C=C	8,92	6,10	–
« Liaison » $C_{trigonal}$ — I	–15	–	–

(*) Les anisotropies du groupement CO_2H et γ' dépendent de l'angle O_2—C—O_1 qui n'a pas la même valeur dans les deux acides.

La résolution du système d'équations résultant de la composition des susceptibilités principales K_L, K_M, K_N d'une molécule suivant les axes du référentiel ORST, donne les valeurs de K_L, K_M, K_N et des cosinus directeurs des axes principaux moléculaires OL, OM, ON dans le système d'axes ORST. Ces nombres, rassemblés dans le tableau III, découlent (ainsi que ceux du tableau II) des données cristallographiques citées pour chaque molécule. Dans le cas le plus complexe (la molécule n'a aucun axe de symétrie désignant un axe principal magnétique), cas des acides succinique et adipique, la résolution du système est effectuée par une méthode graphique ([2]).

TABLEAU III.

Molécule.	$-K_L$.	$-K_M$.	$-K_N$.
Soufre S_8 (3)	133,4	118,9	124,0
Acide succinique $CO_2H-(CH_2)_2-CO_2H$ (4)	52,70	57,12	65,26
Acide adipique $CO_2H-(CH_2)_4-CO_2H$ (5)	72,58	81,65	90,00
Iodoforme CHI_3 (6)	128,31	128,31	95,28
Hexachloroéthane CCl_3-CCl_3 (7)	101,00	116,92	117,48
Acide maléique $CO_2H-CH=CH-CO_2H$ (8)	42,39	40,38	60,63
Tétraiodoéthylène $CI_2=CI_2$ (molécule A ou B) (9)	170,26	160,65	143,09

Orientation des axes principaux magnétiques moléculaires.

Soufre	ON//OT	Angle entre OL et OR : $\alpha' = 38°,1$
Iodoforme	ON//OT	Axe magnétique de révolution
Hexachloroéthane	ON//OT	Angle entre OL et OR : $\alpha' = 77°,1$
Acide maléique	ON//OS	Angle entre OL et OT : $\alpha' = 40°,8$

	Acide succinique.			Acide adipique.		
	OL.	OM.	ON.	OL.	OM.	ON.
OR...	0,678 71	0,435 00	0,591 72	0,834 00	0,349 70	0,426 79
OS...	0,728 30	−0,294 99	−0,618 51	0,551 08	−0,489 32	−0,675 93
OT...	−0,094 50	0,850 74	−0,517 02	−0,027 53	0,798 92	−0,600 81

	Tétraiodoéthylène (molécule A).			Tétraiodoéthylène (molécule B).		
	OL.	OM.	ON.	OL.	OM.	ON.
OR...	0,878 90	−0,217 09	−0,424 74	−0,861 96	0,234 85	0,449 30
OS...	0,272 67	0,959 26	0,073 93	0,266 02	0,963 94	0,006 50
OT...	0,391 39	−0,180 79	0,902 29	0,431 57	−0,125 13	0,893 35

Par ailleurs, nos résultats nous ont parfois permis de compléter les données cristallographiques, soit en précisant la symétrie de la molécule (cas du soufre et de l'hexachloroéthane), soit en déterminant la position inconnue des atomes de carbone (cas du tétraiodoéthylène).

Toutes les susceptibilités sont exprimées en u. é. m. C. G. S. au facteur 10^{-6} près.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) J. DE VILLEPIN, *J. Chim. Phys.*, 59, 1962, p. 901.
(2) J. DE VILLEPIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3292.
(3) S. C. ABRAHAMS, *Acta Cryst.*, 8, 1955, p. 661.
(4) J. D. MORRISON et J. M. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 980.
(5) J. D. MORRISON et J. M. ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 987.
(6) A. I. KITAIGORODSKII, T. L. KHOTSYANOVA et Y. T. STRUCKHOV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 78, 1951, p. 1161; *Zhur. Fiz. Quim.*, 27, 1953, p. 647.
(7) Y. SASADA et M. ATOJI, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 145; 30, 1959, p. 1103.
(8) M. SHAHAT, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 763.
(9) T. L. KHOTSYANOVA, A. I. KITAIGORODSKII et Y. T. STRUCKHOV, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 85, 1952, p. 785; *Zhur. Fiz. Quim.*, 27, 1953, p. 1330.

(*Laboratoire de Chimie XIII*, 8, *rue Cuvier, Paris*, 5e.)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Diffusion dans les systèmes à n constituants.* Note (*) de MM. **Jean Philibert** et **Albert Guy**, présentées par M. Georges Chaudron.

On pense généralement que la diffusion dans les systèmes à n constituants ($n > 2$) est radicalement plus compliquée que dans les systèmes binaires. Cependant les équations phénoménologiques sont bien connues, qu'elles soient exprimées en termes de coefficients d'interdiffusion, ou, comme l'a fait Kirkaldy [1] en termes de coefficients intrinsèques. Mais le problème réside dans le calcul de ces coefficients de diffusion à partir des résultats expérimentaux [2]. Diverses solutions approchées ou partielles ont été proposées [3] et une solution exacte pour des coefficients de diffusion indépendants de la concentration a été donnée par Fujita et Gosting [4]. Malheureusement aucune de ces solutions ne paraît commode à mettre en œuvre.

On propose ici une méthode de calcul des coefficients de diffusion (qui peuvent être fonction de la concentration) dans une solution solide à n constituants. Le procédé est le même que celui que l'on utilise dans les systèmes binaires, et à la différence des auteurs cités [(3), (4)], nécessite la mise en place de repères Kirkendall. Il généralise d'ailleurs une méthode due à Heumann [5] pour les systèmes binaires.

Il s'agit donc de déterminer les $n(n-1)$ coefficients intrinsèques $\mathcal{D}_{ij}^n$ qui sont nécessaires pour écrire les équations phénoménologiques d'un système à n constituants de composition fixée [6]. Le procédé exige la préparation de $(n-1)$ échantillons du type « sandwich » ABA, A et B désignant deux alliages. Après diffusion on établit les courbes concentration-distance et on mesure le déplacement des repères Kirkendall placés dans les deux plans de soudure.

Les alliages A et B qui constituent le $r^{\text{ième}}$ « sandwich » sont tels que :

1° la concentration du $r^{\text{ième}}$ constituant est approximativement la même dans les deux alliages;

2° les concentrations des $(n-1)$ autres éléments sont légèrement différentes de façon à créer un gradient chimique convenable pour provoquer la diffusion;

3° la composition moyenne de ces deux alliages est égale à la composition du système pour laquelle on désire connaître les $\mathcal{D}_{ij}^n$.

La diffusion dans ces échantillons est régie par la loi de Fick généralisée [6],

$$J_i = -\sum_{j=1}^{n-1} \mathcal{D}_{ij}^n \frac{\partial C_j}{\partial x}, \tag{1}$$

où les $\mathcal{D}_{ij}^n$ sont les coefficients de diffusion intrinsèques, et $i = 1, 2, \ldots, n$.

On sait que dans le plan des repères la composition, et donc les $\mathcal{D}_{ij}$, sont invariables. On peut alors intégrer pour cette composition l'équation (1) entre $t = 0$ et $t = t_r$ la durée de diffusion du $r^{\text{ième}}$ « sandwich ». De plus, suivant la méthode de Matano à une température donnée, on obtient une courbe de diffusion unique en portant la concentration en fonction de la variable $\lambda = x/\sqrt{t}$. Il s'ensuit que

$$(2)\qquad \frac{\partial C_j}{\partial \lambda} = \frac{\partial C_j}{\partial x}\sqrt{t} = \left(\frac{\partial C_j}{\partial x}\right)_r \sqrt{t_r}.$$

Par intégration de (1) on trouve alors

$$(3)\qquad \int_0^{t_r} J_i\,dt = (A_i)_r = -\sum_{j=1}^{n-1} \mathcal{D}^n_{ij}\,.\,2\,t_r\left(\frac{\partial C_j}{\partial x}\right)_r,$$

le gradient $(\partial C_j/\partial x)_r$ étant mesuré sur les courbes expérimentales dans le plan des repères. Pour calculer les $\mathcal{D}$, il faut encore déterminer expérimentalement la quantité $(A_i)_r$. La composition initiale de l'alliage A permet de calculer la quantité $(N_i^0)_r$ du constituant i contenue, en $t = 0$, entre un plan fixe situé en dehors de la zone de diffusion et le plan des repères. Ce plan fixe peut être choisi équidistant des deux interfaces initiaux A/B et B/A. Soit $(N_i^f)_r$ la quantité du même constituant contenue, pour $t = t_r$, c'est-à-dire après diffusion, entre les mêmes limites et évaluée à partir de la courbe de diffusion expérimentale.

On a

$$(4)\qquad (A_i)_r = (N_i^f)_r - (N_i^0)_r,$$

quantité de constituant i qui a traversé le plan des repères (mobiles) pendant la durée t_r. Puisqu'il y a $n\,(n-1)$ coefficients $\mathcal{D}_{ij}$ à déterminer, on doit avoir un système de $n\,(n-1)$ équations linéaires du type (3) où les gradients $(\partial C_j/\partial x)_r$ et les quantités $(A_i)_r$ ont été déterminées sur les $(n-1)$ « sandwiches ».

En conclusion, on propose une méthode de calcul des coefficients de diffusion intrinsèques dans un système à n constituants en solution solide. Cette méthode diffère de la méthode de Matano utilisée dans les systèmes binaires, parce qu'elle ne s'applique qu'en un point des courbes concentration-distance, à savoir le point situé dans le plan des repères (ou plan de Kirkendall). Elle nécessite la préparation de $2\,(n-1)$ alliages dont la composition encadre la composition visée.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) J. S. KIRKALDY, *Canad. J. Phys.*, 96, 1958, p. 917.
(2) G. TAMMANN et K. SCHÖNERT, *Stahl und Eisen*, 42, 1922, p. 654.
(3) L. S. DARKEN, *Trans. A. I. M. E.*, 180, 1949, p. 430.
(4) M. FUJITA et L. J. GOSTING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1099.
(5) TH. HEUMANN et P. LOHMANN, *Z. Elektrochemie*, 59, 1955, p. 849.
(6) A. G. GUY et C. B. SMITH, *A. S. M. Trans. Quaterly*, 55, 1962, p. 1.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, University of Florida.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Évaluation de l'eau non solvante de la cellulose hydratée par extrapolation à dilution infinie des isothermes de sorption négative du sulfate et du thiosulfate de sodium, à o et 25°C.* Note (*) de MM. **Dang Vu Bien** et **A. Bernard Lindenberg**, transmise par M. Georges Champetier.

Le taux de sorption préférentielle de l'eau par le papier Whatman, immergé dans des solutions très diluées de sulfate et de thiosulfate de sodium, augmente hyperboliquement avec la dilution saline. Les équations établies avec les deux sels sodiques permettent d'évaluer la proportion de l'eau non solvante — en l'absence de sel — comme étant de 0,38 g par gramme de cellulose sèche, à 25°C. Ce taux non solvant paraît être voisin du taux total de sorption aqueuse de la cellulose exposée à la vapeur d'eau saturante.

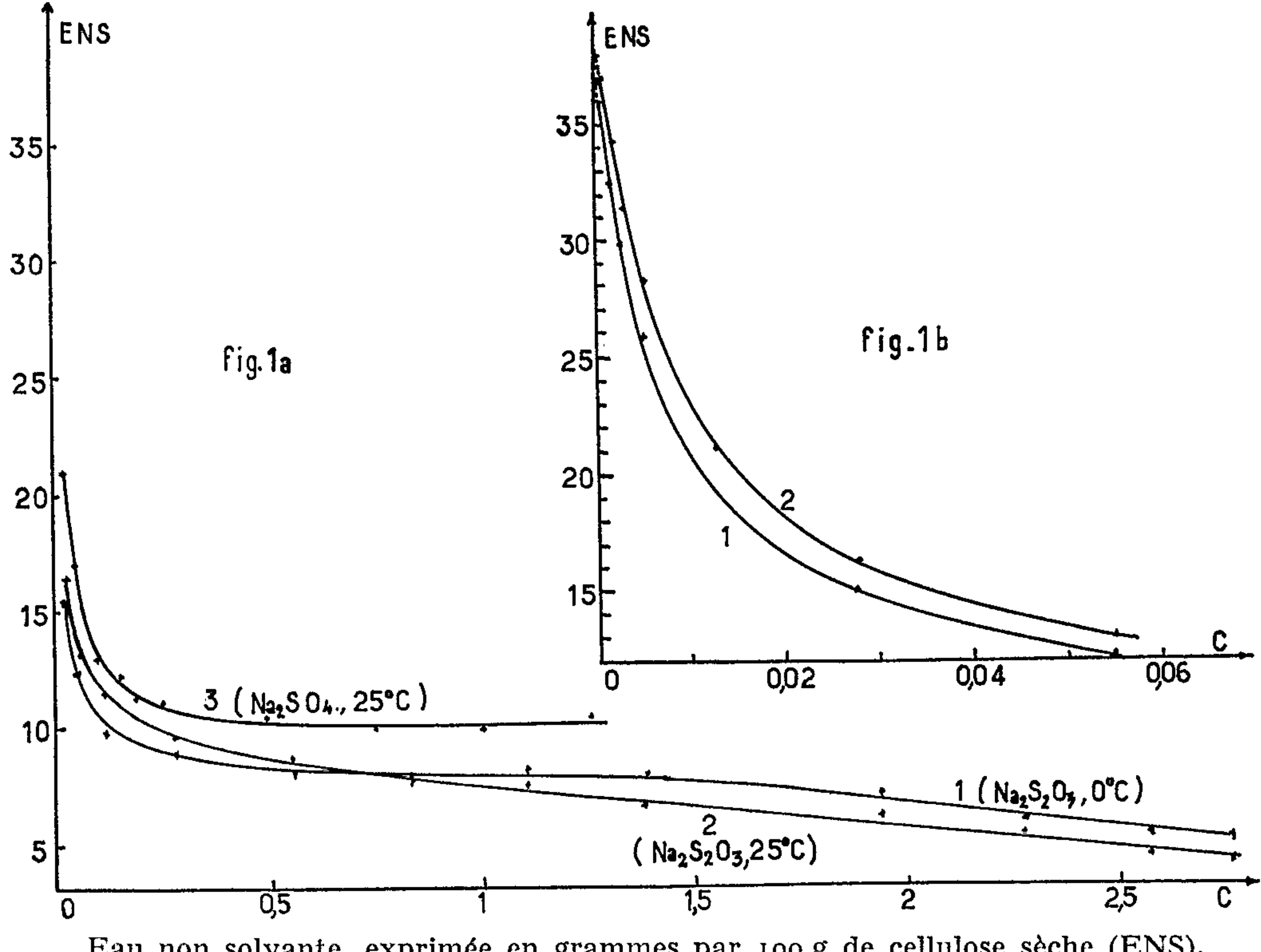
Par application de la méthode des restes, G. Champetier [1] avait démontré l'existence pour la cellulose d'une eau de fixation non solvante, assimilable dans le cas du coton à un hydrate de formule $2C_6H_{10}O_5, H_2O$, soit 5,5 g d'eau fixée pour 100 g de cellulose, le sel traceur utilisé étant le thiosulfate de sodium à la concentration de 125 à 500 g/l. Utilisant la même méthode avec le même sel, J. Tankard [2], E. Geiger et H. Nobs [3] arrivent à la même conclusion, les concentrations employées variant de 266,8 à 377 g/l [2] et de 50 à 400 g par kilogramme de solution [3], respectivement.

W. Koblitz et H. Kiessig [4], d'autre part, démontrent, sur la rayonne, l'identité des valeurs d'eau non solvante, pour une concentration saline donnée, dégagées par la méthode des restes avec celles déduites de l'augmentation de la concentration en sel de la solution au contact de la cellulose (méthode de diffusion d'équilibre). Appliquée au coton, cette dernière méthode leur fournit 14,9 g d'eau non solvante par 100 g de cellulose, la concentration de thiosulfate utilisée étant de 1 %.

Avec les sulfates alcalins (Na, K, Li) utilisés comme traceurs à la place du thiosulfate de sodium, E. Heymann et G. C. Mc Killop [5] ont obtenu pour le coton, à 0°C, une quantité d'eau non solvante de 12 à 14 g par 100 g de cellulose, dans le domaine de salinités de 0,1 à 0,2 M.

L'emploi des sels autres que le thiosulfate et les sulfates alcalins n'a pas permis aux auteurs de tirer, jusqu'à présent, des conclusions univoques. Ainsi, au moyen de la méthode des restes, le cobalticyanure de potassium utilisé en sept concentrations différentes, amène Bloch [6] à formuler pour les linters de coton un taux d'hydratation $(2C_6H_{10}O_5, H_2O)_n$ si la concentration est supérieure à 1 mg de sel par gramme de solution, et un taux d'hydratation $(C_6H_{10}O_5, 2H_2O)_n$ si elle est inférieure. Des résultats obtenus avec 22 sels autres que le thiosulfate de sodium, Geiger et Nobs [3] concluent de même que « l'eau soit-disante d'hydratation de la cellulose,

dégagée par la méthode des restes, dépend de la nature et de la concentration de l'électrolyse utilisé. En règle générale, elle diminue quand la concentration en électrolyte augmente ». Et la même conclusion peut encore être tirée des expériences effectuées par E. Heymann et G. C. Mc Killop ([5]) avec l'acétate, le tartrate et le nitrate de potassium ainsi qu'avec les chlorures surtout alcalins, montrant que l'eau non solvante diminue avec la concentration saline, pour donner finalement lieu à une adsorption saline positive aux concentrations plus élevées. En outre,



Eau non solvante, exprimée en grammes par 100 g de cellulose sèche (ENS), en fonction de la molarité saline (C) de la solution d'immersion.

certains sels étudiés par Geiger et Nobs ([3]) et Heymann et Mc Killop ([5]) font constamment preuve d'une adsorption positive même aux concentrations les plus faibles utilisées.

Devant ces résultats épars, assez contradictoires, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude systématique de l'eau non solvante de la cellulose, immergée dans des solutions différant par la nature et la concentration du sel traceur utilisé; cette étude est poursuivie en ayant recours à la méthode précise de diffusion d'équilibre décrite dans une Note précédente ([7]), permettant de construire des isothermes complètes, donnant lieu dans la région des très faibles concentrations salines à des courbes parfaitement extrapolables à la dilution infinie grâce à leur formulation mathématique rigoureuse.

Nous avons utilisé du papier Whatman n° 1 (α-cellulose), et comme corps traceurs les deux sels analytiquement les mieux adaptés : le sulfate et le thiosulfate de sodium. Le domaine des concentrations étudiées va de la plus faible concentration dosable à $\pm$ 1 ‰ près, jusqu'au voisinage de la saturation; pour le thiosulfate, les concentrations varient de 0,1242 à 682,52 g/l, soit de 0,0005 à 2,75 M; et pour le sulfate : de 3,551 à 177,56 g/l, soit de 0,025 à 1,25 M.

Aux deux températures choisies, 0 et 25°C, l'adsorption saline s'avère être toujours négative, bien que variable avec la concentration; c'est-à-dire que la concentration du sel s'accroît relativement d'autant plus dans la solution au contact de la cellulose que le titre salin est plus faible à l'équilibre de diffusion. Les données de sorption saline *négatives*, traduites en données de sorption d'eau *positives* sont conventionnellement exprimées en grammes d'eau non solvante (ENS) par 100 g de cellulose anhydre (desséchée à 105°C), sans préjuger du caractère plus ou moins apparent de ces mesures, qui pourraient être affectées par un effet de compétition venant de la part des solutés ioniques. La figure 1 *a* indique l'allure générale des isothermes dites complètes. La figure 1 *b* détaille la courbe de variation dans le domaine des très faibles concentrations, extrapolable à dilution infinie, soit graphiquement, soit analytiquement à l'aide des formules ci-dessous indiquées.

pour le thiosulfate :

$$\text{(I)} \qquad \text{ENS}\ (0^\circ\text{C}) = \frac{7,98\,C + 0,301}{C + 0,00807},$$

$$\text{(II)} \qquad \text{ENS}\ (25^\circ\text{C}) = \frac{9\,C + 0,347}{C + 0,0091};$$

pour le sulfate :

$$\text{(III)} \qquad \text{ENS}\ (25^\circ\text{C}) = \frac{8,75\,C + 0,6593}{C + 0,01735}.$$

Dans le domaine des molarités $C \leq 0,25$, les valeurs de ENS calculées à l'aide de ces équations concordent à $\pm$ 3 % près avec les valeurs trouvées par l'expérience.

Enfin, le tableau ci-dessous résume les valeurs de ENS des auteurs [(1), (4), (5)], comparées aux nôtres (3e colonne du tableau), enregistrées aux concentrations salines indiquées.

Sels traceurs.	Concentration (g/l).	ENS en grammes par 100 g de cellulose sèche (25°C).	(18-20°C) (1).	(4).	(0°C) (5).
$Na_2S_2O_3$	10	14,5	–	14,9	–
	125	8,7	6,1	–	–
	250	7,4	6,2	–	–
	500	5,7	5,0	–	–
Na_2SO_4	14,2	12,8	–	–	12-14
	24,8	11,1	–	–	–

Par extrapolation à dilution infinie, en posant C = 0, les équations (I), (II) et (III) fournissent les valeurs de $(ENS)_0$ *en l'absence de sel* respectivement de 37,3, 38,1 et 38,0 pour le thiosulfate à 0 et 25°C et le sulfate à 25°C. Et nous avons des raisons de penser que cette valeur de $(ENS)_0$ se retrouverait encore avec d'autres composés salins plus adsorbables, tel que l'iodure de potassium par exemple ([8]).

La grandeur extrapolée de l'eau non solvante $(ENS)_0$ ainsi déterminée est à rapprocher de celle correspondant à l'eau de sorption de la cellulose en phase de vapeur saturante (EVS), trouvée pour la cellulose régénérée de pulpe de bois ([9]), à 25°C. Ceci semble suggérer une identité probable entre $(ENS)_0$ et (EVS). Autrement dit, *la valeur d'extrapolation présentement déterminée pour* $(ENS)_0$ — *de* 38 g *d'eau non solvante par* 100 g *de cellulose sèche — correspondrait à l'eau d'hydratation maximale de la cellulose en l'absence de tout effet compétiteur.*

Nous pensons cependant que l'eau non solvante d'une macromolécule hydrophile constitue une donnée complexe, composée de deux fractions au moins : l'eau d'adsorption primaire, en couche monomoléculaire, impénétrable à tout soluté — et l'eau de sorption dans la masse, incluse dans les espaces vides interfibrillaires de la cellulose, inaccessible aux solutés non électrolytiques suivant leurs taille et configuration moléculaires. A cet égard, il convient de rappeler l'accroissement régulier de la fraction d'eau non solvante dans la cellulose hydratée que nous avons pu mettre en évidence en utilisant la série des quatre carbinols méthyliques comme traceurs ([7]), en fonction de l'encombrement stérique mesuré par le nombre n de CH_3 attaché au groupement OH : $ENS = 3{,}25 + 1{,}5\,n$, à 25°C.

Nous accordons désormais toute notre attention à l'élucidation des faits impliqués dans ces deux catégories de mesure de ENS.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

([1]) G. CHAMPETIER, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 280; *Amer. Chim.*, 20, 1933, p. 5.
([2]) J. TANKARD, *J. Text. Inst.*, 28, 1937, p. 263.
([3]) E. GEIGER et H. NOBS, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 1724.
([4]) W. KOBLITZ et H. KIESSIG, Papier 14, 1960, p. 179.
([5]) E. HEYMANN et G. C. MCKILLOP, *J. Phys. Chem.*, 45, 1941, p. 195.
([6]) B. BLOCH, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1601 et 250, 1960, p. 3177.
([7]) DANG VU BIEN et A. B. LINDENBERG, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3200.
([8]) Résultats non encore publiés.
([9]) A. R. URQUHART, *J. Text. Inst.*, 23, 1932, p. T-135.

(*Laboratoire de Biochimie physique du C. N. R. S., C.E.R.D.I.A., Massy, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système eau-fluorure de rubidium.* Note (*) de MM. **Roger Cohen-Adad** et **Jean-Claude Vouillon**, présentée par M. Paul Pascal.

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système H_2O-RbF est établi pour la première fois. L'étude est limitée aux mélanges de composition inférieure à 80 % en RbF. En plus de l'hydrate déjà connu : 2RbF, $3H_2O$, trois composés nouveaux sont mis en évidence : RbF, $4H_2O$, RbF, $3H_2O$ et RbF, $2H_2O$.

Ce système n'a fait l'objet d'aucune étude systématique. Cependant deux hydrates, mis en évidence par Forcrand [1], sont connus : 2 RbF, 3 H_2O et 3 RbF, H_2O.

Dans la présente Note, le diagramme des équilibres liquide-solide a été établi jusqu'à une teneur approximative de 80 % en fluorure. Le produit mis en œuvre a été préparé à partir de carbonate de rubidium très pur et d'une solution d'acide fluorhydrique à 40 %.

Un excès d'acide fluorhydrique risque d'entraîner la formation d'un sel double peu volatil, entre RbF et HF [[2], [3]]; c'est pourquoi les quantités de réactifs sont calculées au préalable, et la neutralisation est suivie à la touche, au moyen d'un papier pH. La solution obtenue titre 38 % environ de RbF. Elle est dosée par déshydratation totale d'une prise d'essai de 3 g environ, chauffée progressivement jusqu'à 200°C et maintenue trois jours à cette température.

Les différents mélanges d'eau et de fluorure de rubidium sont obtenus à partir de la solution précédente, soit par dilution dans l'eau soit par déshydratation partielle : le chauffage doit être alors très lent pour éviter l'ébullition du mélange. Les échantillons sont étudiés en analyse thermique (courbes d'échauffement; après un refroidissement dans l'azote liquide, destiné à produire la cristallisation. Des mesures de solubilité sont venues confirmer ou préciser le tracé des courbes de liquidus. Elles font appel à deux méthodes distinctes, complémentaires l'une de l'autre :

— mesure de la température de disparition des cristaux pour un mélange de composition déterminée;

— analyse d'une solution saturée à température constante.

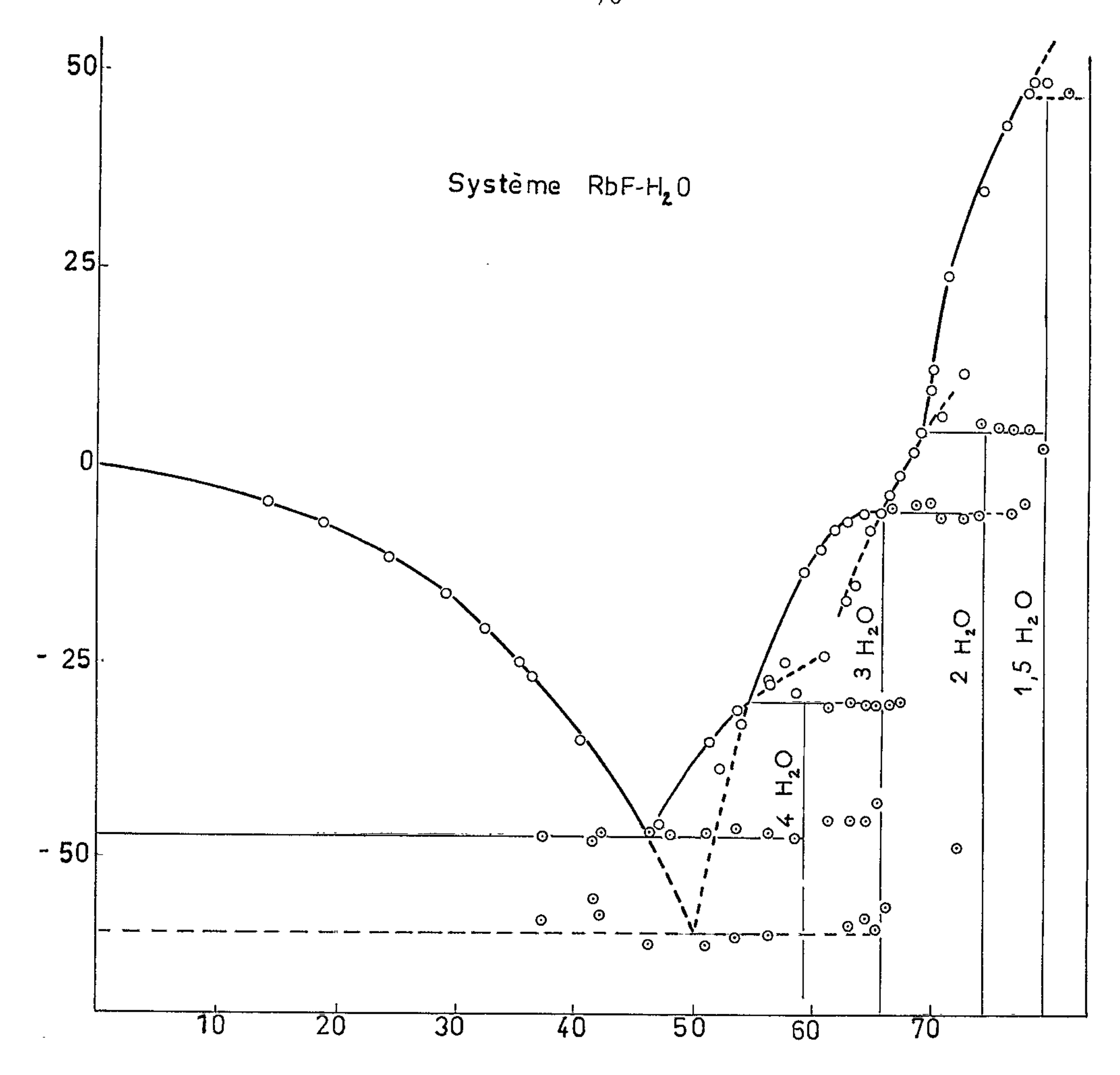
La figure présente le diagramme ainsi obtenu. Les compositions sont données en pourcentage pondéral de RbF. On observe, dans le domaine étudié quatre hydrates : RbF, 4 H_2O, RbF, 3 H_2O, RbF, 2 H_2O et 2 RbF, 3 H_2O.

Les trois premiers sont nouveaux, ils se signalent, sur les courbes d'analyse thermique, par des paliers d'invariance, eutexie ou transition. Leur compo-

sition a été établie par l'étude des diagrammes de Tammann des différents paliers.

RbF, $4H_2O$ présente une eutexie avec la glace à —47°,5 et un palier de transition à — 30°.

L'hydrate à 3 mol d'eau est sensiblement en limite de congruence et le palier correspondant se situe à — 5°,5. Il donne avec la glace une eutexie métastable, observable entre 50 et 60 % de RbF.



Le dihydrate se manifeste par un palier de transition à + 5°C.

Enfin l'hydrate à 1,5 H_2O est celui mis en évidence par Forcrand. Il n'a pas fait l'objet d'une étude précise, et en particulier sa composition n'a pas été controlée. Il donne un palier de transition vers 47,5°C. Des mesures, actuellement en cours, doivent permettre de compléter ce domaine.

Les coordonnées des points caractéristiques du système sont données dans le tableau suivant. Elles ont été déterminées graphiquement (inter-

section des courbes de liquidus tracées par mesures de solubilité avec les paliers).

Nature.	Température (°C).	RbF (%).	Phases solides.
Eutexie métastable	−60	51	Glace-RbF, $3H_2O$
» stable	−47,5	46	Glace-RbF, $4H_2O$
Transition	−30	55,4	RbF, $4H_2O$- RbF, $3H_2O$
	− 5,5	65,9	RbF, $3H_2O$- RbF, $2H_2O$
	+ 5	68,9	RbF, $2H_2O$-2RbF, $3H_2O$
	Vers +47,5	-	2RbF, $3H_2O$-?

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) DE FORCRAND, *Comptes rendus*, 152, 1911, p. 1208.

(2) CADY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 1431.

(3) WEBB et PRIDEAUX, *J. Chem. Soc.*, 16, 1939, p. 111.

(Laboratoire de Chimie, 43, rue de l'Hippodrome, Faculté des Sciences, Lyon.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le monosulfure de rhénium* ReS. Note (*) de MM. **André Chrétien** et **Guy Odent**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le monosulfure ReS est préparé par action d'un mélange d'hydrogène et gaz sulfhydrique — dans de très larges limites de composition — sur l'oxyde ReO_3 dès 90°. Non cristallisé, il est bien différencié du bisulfure ReS_2 par divers caractères physiques et chimiques. Sa thermolyse lui donne la fonction sous-sulfure. La facilité de son oxydation par l'oxygène gazeux dans l'eau et le type de la réaction — qui partage l'élément Re entre deux monoacides forts — sont très remarquables.

Le trioxyde ReO_3, obtenu par la voie usuelle (thermolyse vers 150° du complexe Re_2O_7-dioxane), nous a fourni le monosulfure ReS par réduction sulfurante. Il suffit de le placer dans un mélange d'hydrogène et de gaz sulfhydrique, à température convenable. La réaction est rapide dès 90°, dans des conditions variées : atmosphère statique aussi bien que sous courant gazeux; large variation du rapport H_2S/H_2, de 1/250 à 1/1 en volume.

La réaction se fait avec perte de poids du solide quantitativement par rapport au rhénium :

$$ReO_3 + 2\,H_2 + H_2S \rightarrow ReS + 3\,H_2O.$$

Le produit obtenu a une composition bien définie, après élimination du soufre libre provenant de la dissociation partielle de H_2S, qui correspond à ReS; Re et S sont dosés après oxydation totale par H_2O_2 en milieu ammoniacal, respectivement comme perrhénate de nitron et comme $BaSO_4$.

L'action du mélange H_2-H_2S sur ReO_3 se distingue ainsi de celle de H_2S seul. Cette dernière, en effet, n'est rapide qu'à partir de 300° et apparaît complexe. Trois phases cristallines sont manifestées alors dans le produit obtenu et du soufre est libéré en grande proportion; de plus, le solide subit une augmentation de poids.

Un ensemble de caractères opposent ReS au bisulfure ReS_2 qui est bien connu.

1. ReS est une poudre noire qui ne donne pas de spectre de diffraction X, même après divers traitements en vue de le faire cristalliser.

La thermolyse de ReS, sous vide entretenu ou sous courant d'argon, est perceptible à partir de 680°. Elle donne irréversiblement le bisulfure et du rhénium mis en liberté par moitié, sans apparition de soufre :

$$2\,ReS \rightarrow ReS_2 + Re.$$

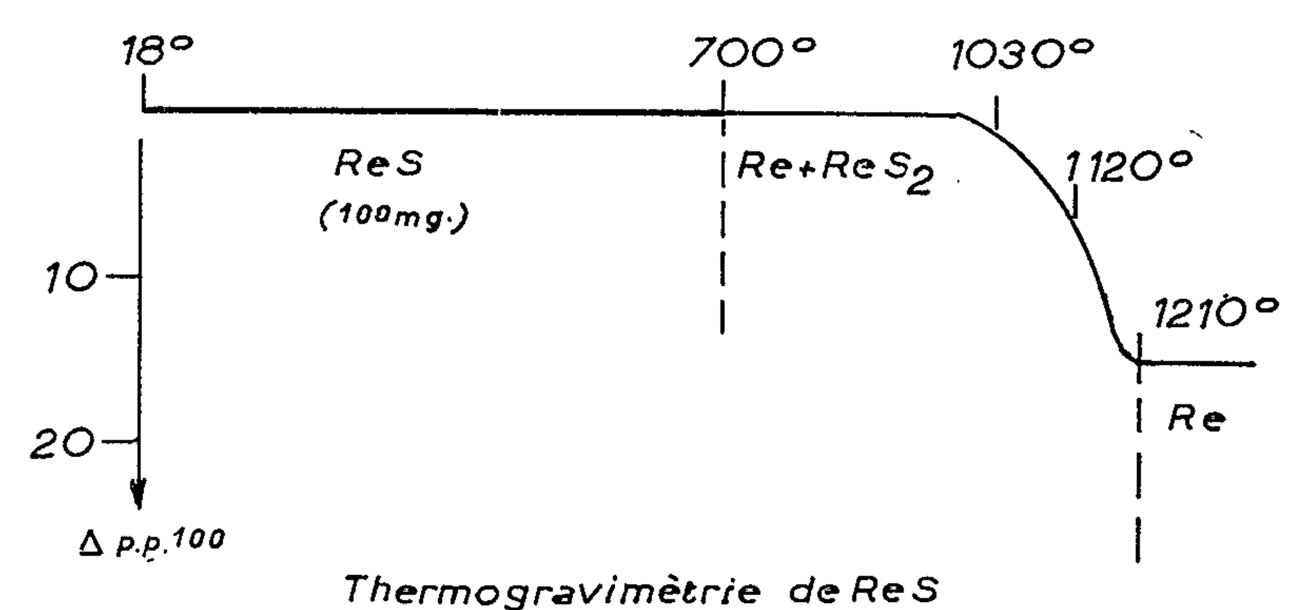
Cette thermolyse laisse le poids inchangé; elle fait apparaître ReS comme un sous-sulfure. Une perte de poids s'observe seulement à partir de 1000°; elle est due à la dissociation en ses éléments du bisulfure et laisse un résidu de rhénium métal (*figure*).

Le monosulfure fixe un atome de soufre par atome de rhénium, formant le bisulfure; cette réaction, manifeste dès 300°, est rapide vers 500°; elle n'est pas réversible :

$$ReS + \frac{1}{2}S_2 \rightarrow ReS_2.$$

La formation du bisulfure, à partir du monosulfure, est ainsi beaucoup plus facile que par l'union directe des deux corps simples; cette dernière ne commence guère avant 700° et reste lente.

Le monosulfure s'oxyde très facilement par l'oxygène gazeux au sein de l'eau liquide; un pH acide apparaît et la solution devient jaune. Ce phénomène se manifeste très vite, même à 20°; mais il se ralentit progressivement et devient inappréciable après une centaine d'heures à 35°. La variation de conductibilité électrique traduit le même phénomène. Dans les mêmes conditions, le bisulfure est inerte.



Thermogravimètrie de ReS

Vitesse de chauffe 300°/h.

Cette différenciation entre ReS et ReS_2 est d'autant plus remarquable que le premier, comme le second, résiste à l'eau — même vapeur à 400° — à l'acide chlorhydrique en ébullition, et au gaz HCl à 600°.

Elle se renforce par l'action de l'eau oxygénée qui transforme chacun des deux sulfures ReS et ReS_2 en acide perrhénique et acide sulfurique, mais avec coloration jaune transitoire pour ReS seulement. La solution jaune, obtenue par oxydation de ReS sous l'eau avec arrivée d'oxygène gazeux, est décolorée par addition d'eau oxygénée.

2. L'opposition entre ReS et ReS_2 s'affirme aussi par certains caractères physiques :

— Densité, $d_{20°}$, ReS, 7,11; ReS_2, 7,42; mélange ReS_2+Re, 10,2.

— Susceptibilité magnétique, ReS paramagnétique, $\chi = +0,2.10^{-6}$ au lieu de $+ 0,38.10^{-6}$ pour Re; ReS_2 diamagnétique, $\chi = - 0,35.10^{-6}$ C. G. S. par gramme.

Contrairement à ReS_2 et au mélange ReS_2 + Re, le monosulfure ReS ne permet pas de mesure de constante diélectrique par la méthode d'immersion des poudres; des pertes diélectriques se manifestent.

3. La solution jaune, provenant de l'oxydation de ReS, par l'oxygène gazeux sous l'eau, est stable à l'ébullition. La gravimétrie comme sulfate de benzidine et comme sulfate de baryum y retrouve la moitié de l'élément S introduit comme ReS, ou la totalité, suivant que le dosage est fait avant ou après traitement par l'eau oxygénée. La moitié du soufre est donc présent dans la solution initiale jaune dans un ion différent de $SO_4^{=}$ qui ne résiste pas à l'eau oxygénée.

Par ailleurs, la neutralisation de la solution jaune, par la soude, donne un seul saut de pH par potentiométrie, ou une pointe de conductibilité minimale, caractérisant un acide fort neutralisable en une fois. Mais le point d'équivalence correspond à une addition de base double de celle nécessaire à la neutralisation de l'acide sulfurique.

La solution jaune contient donc quatre cations H^+ pour deux molécules ReS mises en jeu. Ce fait milite en faveur du partage de l'élément Re, dans l'oxydation du monosulfure ReS au sein de l'eau et par l'oxygène gazeux, entre l'acide perrhénique, incolore, et un acide thioperrhénique, jaune :

$$2\,ReS + \frac{9}{2}O_2 + 2\,H_2O \rightarrow HReO_4 + HReO_3S + H_2SO_4.$$

Ce travail apporte un ensemble de résultats nouveaux dans la chimie du rhénium et souligne le comportement singulier du monosulfure ReS tout en établissant son individualité par divers caractères.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cinétique de la réaction du chlorure d'hydrogène sur le sodium.* Note (*) de MM. **Jean Besson** et **Maurice Renaud**, transmise par M. Louis Hackspill.

La cinétique de réaction de HCl gazeux sur le sodium entre — 94 et + 284°C et de 4,5 à 66 cm de mercure est bien représentée par l'expression $|\Delta p|^n = KP^2 t$ (P, pression de HCl), n est indépendant de P et varie de 1 à 3 suivant la température. La constante K n'obéit pas à la loi d'Arrhénius.

Si les réactions de fixation simple d'un gaz, et notamment d'oxygène, sur un métal ont été bien étudiées au point de vue cinétique, il n'en est pas de même de celles qui conduisent au dégagement d'un autre gaz. C'est, en particulier, le cas de l'attaque d'un métal par de nombreux composés hydrogénés tels que H_2O, H_2S, HCl, etc. et si ces réactions ont assez souvent attiré l'attention, c'est presque uniquement dans un but pratique (résistance à la corrosion, préparation des composés).

Pour une étude fondamentale de leur cinétique, il convenait évidemment de rechercher un cas simple et c'est pourquoi nous nous sommes proposés d'étudier l'action du chlorure d'hydrogène gazeux sur le sodium dont il est facile d'obtenir par distillation un échantillon très pur, de surface parfaitement propre et reproductible.

La réaction considérée s'écrit simplement :

$$Na + HCl \rightarrow NaCl + \frac{1}{2} H_2,$$

aucun autre produit n'étant susceptible de se former dans les conditions étudiées (1).

Nous avons suivi sa cinétique par manométrie entre — 94 et + 284°C, la pression initiale variant de 4,5 à 66 cm de mercure. La température de l'échantillon de sodium bidistillé est maintenue constante grâce à un cryostat (± 1°C), un thermostat à circulation de liquide (± 0,1°C) ou un four (± 0,5°C), selon le domaine de température considéré.

Les variations relatives de la pression en cours de réaction sont assez faibles (inférieures à 5 %) pour qu'il soit inutile de maintenir cette pression constante par un système de vanne.

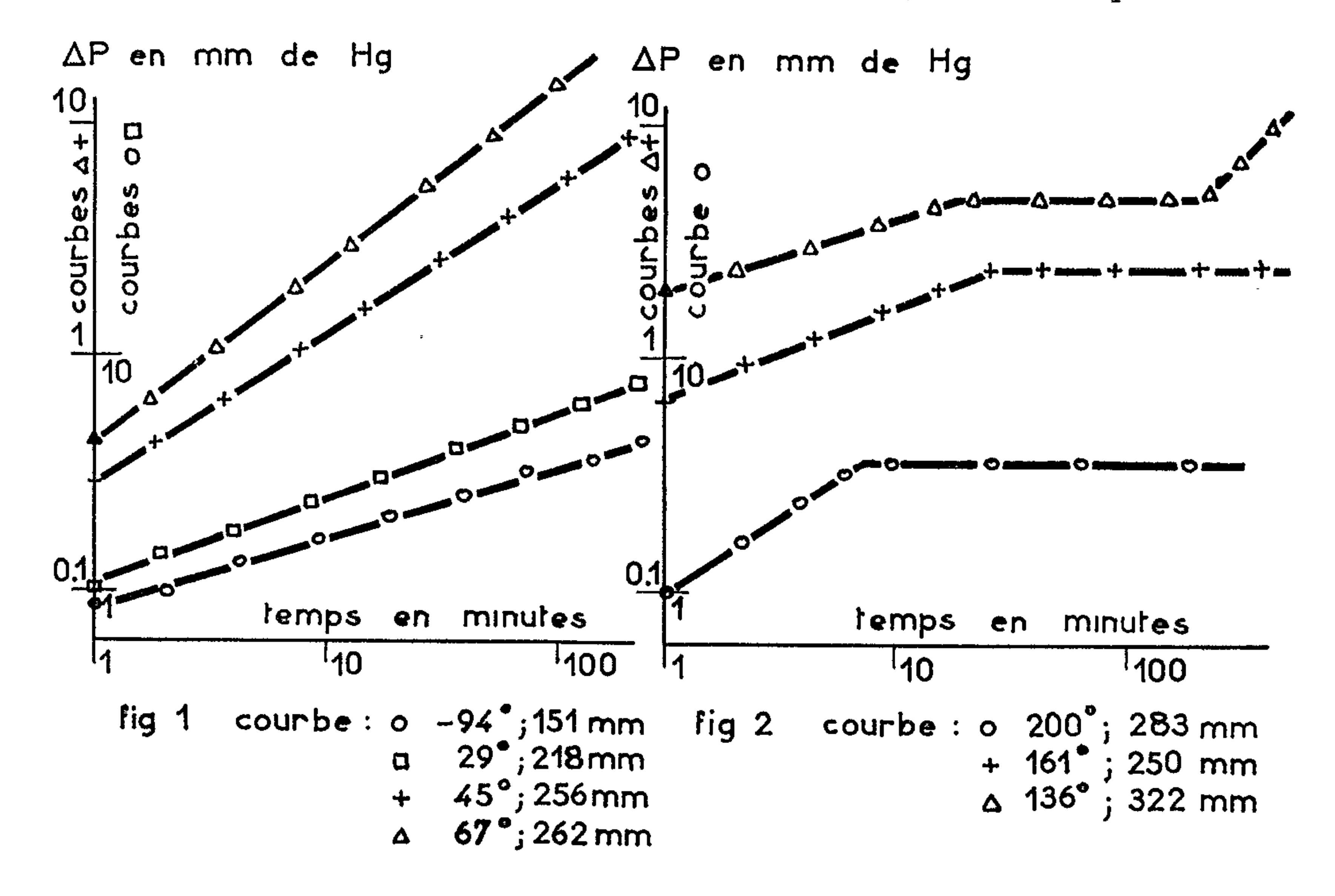
A toutes les températures et pressions étudiées, la couche de chlorure de sodium formée est poreuse, parfois fissurée, blanche à froid, gris bleuté à température plus élevée.

La loi cinétique observée est toujours, du moins au début de la réaction, de la forme

$$|\Delta p|^n = kt,$$

où n, compris entre 1 et 3, ne dépend que de la température, tandis que k est fonction à la fois de la température et de la pression. Cette loi reste vérifiée aussi longtemps qu'on prolonge l'expérience au-dessous de la tempé-

rature de fusion du sodium (*fig.* 1) mais, au-dessus de cette température, la réaction finit par s'arrêter au bout d'un temps d'autant plus court que la température est plus élevée (30 mn à 160°, 7 mn à 200°) (*fig.* 2). Cet arrêt de la réaction semble définitif au-dessus de 150°. Il peut n'être que momen-



tané au-dessous de cette température, la réaction reprenant parfois, après un certain temps, suivant un régime linéaire généralement rapide. Ce dernier phénomène n'est toutefois pas reproductible.

La figure 3 représente les variations de l'exposant n en fonction de la température. On remarquera le passage progressif du régime cubique (au-dessous de 0°C) à un régime presque linéaire immédiatement au-dessous

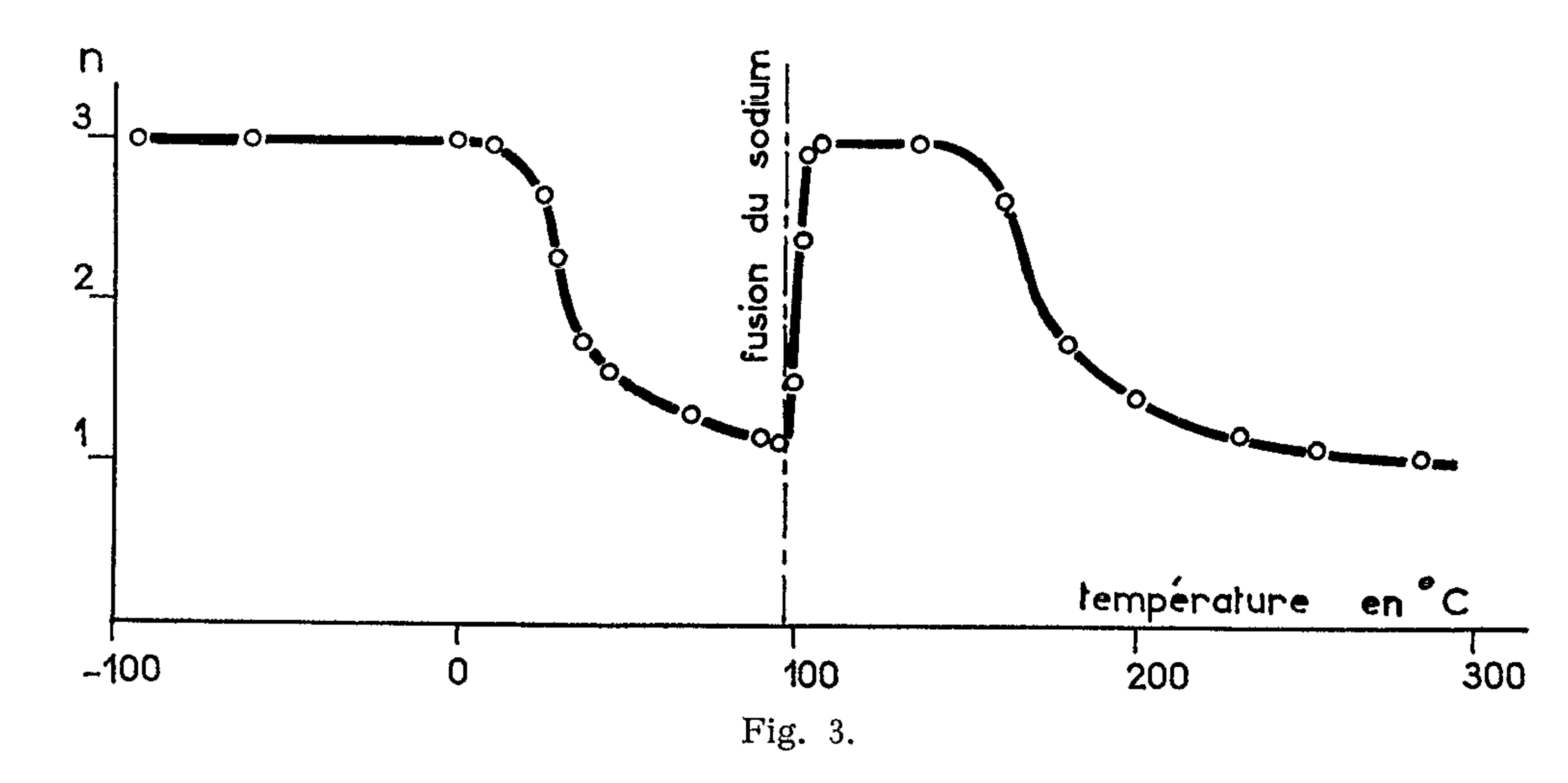


Fig. 3.

de la température de fusion du sodium, puis le retour très brusque au régime cubique et la nouvelle évolution vers un régime linéaire atteint peu avant 300°C.

La constante k varie avec la pression P suivant la relation $k = KP^2$ (*fig.* 4) K variant de façon complexe avec la température sans que la loi d'Arrhénius soit applicable. En particulier, pour toutes les expériences où $n = 3$, que le métal soit solide ou liquide, K garde la même valeur.

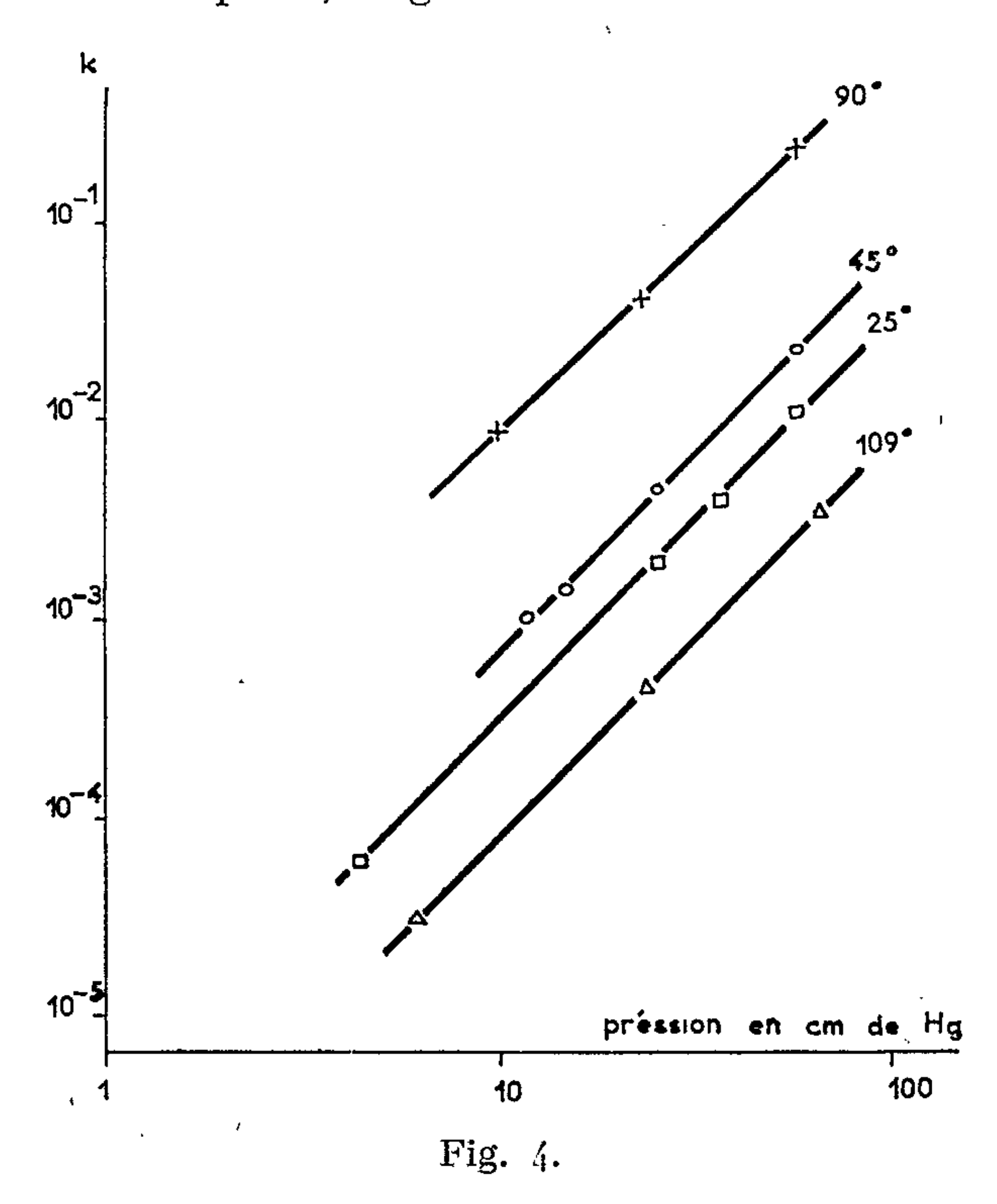


Fig. 4.

Ces résultats, notamment la variation de n avec la température, confirment et précisent des observations antérieures ([2]) relatives à la réaction tout à fait comparable de la vapeur d'eau sur le potassium. Une théorie qui sera publiée ultérieurement, tente d'en rendre compte.

Quant aux deux anomalies observées : passage de $n = 1$ à $n = 3$ entre 98 et 104°C et passivation passagère ou définitive du métal fondu, elles doivent être liées à la rapide variation de fluidité du sodium entre ces températures. Le métal liquide tend en effet par capillarité à remplir les pores de la couche de chlorure, réduisant ainsi la porosité (passage au régime cubique) ou même arrêtant totalement la réaction.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

([1]) S. YAMAGUTI, *Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, Tokio, 38, 1941, p. 298.

([2]) R. REINHARD, *Diplôme*, Saarbrücken, 1959.

(*Laboratoire de Chimie minérale de la Faculté des Sciences, Grenoble.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Condensations d'aldéhydes α-éthyléniques en milieu hétérogène. I. Condensation du méthyl-2 penténal sur les aldéhydes para et ortho-méthylcinnamiques. II. Condensation de l'α-phénylcrotonal sur les aldéhydes de formule* R—CH=CH—CHO. Note (*) de M. **Jean-Jacques Godfroid**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans la première partie, les condensations indiquées donnent comme produit principal (à 400°, sur magnésie) respectivement le triméthyl-4.6.4′ formyl-2 biphényle et le triméthyl-4.6.6′ (2′) formyl-2 biphényle; dans le premier cas, nous avons isolé la triméthyl-2.4.7 fluorénone. La synthèse de cette dernière et de la triméthyl-2.4.5 fluorénone à partir des aldéhydes cités plus haut est décrite. Dans la seconde partie, les condensations de l'α-phénylcrotonal sur l'acroléine (R = H) et le crotonal (R = CH_3) ont donné, dans les mêmes conditions que plus haut, le formyl-3 biphényle et le méthyl-4 formyl-3 biphényle respectivement; avec l'aldéhyde cinnamique (R = C_6H_5), on obtient le para-terphényle, alors que l'aldéhyde normalement attendu est difficilement isolable du mélange.

I. Les condensations indiquées font suite à celles déjà publiées dans le même recueil ([1]). Elles nous ont permis de compléter une étude physico-chimique (ultraviolet et résonance magnétique nucléaire) dans la série des formyl-2 biphényles et dans la série des fluorénones substituées ([1]). D'autre part, il était intéressant de confirmer la possibilité d'obtention de fluorénone dans les produits de condensation, comme dans le cas signalé antérieurement ([1]).

(I) CH_3 en 4′, (II) en 6′ (2′)

(III) CH_3 en 7, (IV) en 5

(V) CH_3 en 4′, (VI) en 6′ (2′)

La condensation du méthyl-2 penténal sur les aldéhydes indiqués donne respectivement les aldéhydes aromatiques suivants :

— Triméthyl-4.6.4′ formyl-2 biphényle (I) (liquide jaune pâle) : $É_{0,2}$ 130°; n_D^{24} 1,5860. Analyse : $C_{16}H_{16}O$, calculé %, C 85,68; H 7,19; trouvé %, C 85,45; H 7,32. Dinitro-2.4 phényl hydrazone : F 241-242°. Infrarouge (film) : 2 760 (ν_{CH} aldéhyde), 1 684 ($\nu_{C=O}$), 1 608 et 1 563 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$ cycle benzénique). Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 2195 (log ε = 4,27), 2 585 (4,05) et 3105 Å (3,42). Résonance magnétique nucléaire (tétra-méthylsilane comme référence interne; solution à 50 % dans CCl_4) : les protons des

méthyles donnent trois signaux, à 2,04 (CH_3 en 6), 2,32 (en 4') et 2,36.10^{-6} (en 4), les protons benzéniques donnent deux multiplets, l'un centré à 7,06.10^{-6} (cinq protons), l'autre à 7,56.10^{-6} (un proton), ce dernier étant probablement attribuable au proton en 3; celui de l'aldéhyde donne un signal à 9,76.10^{-6}.

— Triméthyl-4.6.6' (2') formyl-2 biphényle (II) (cristaux blancs) : $É_{0,2}$ 131°; n_D^{25} 1,5850; F 50-51°. Analyse : $C_{16}H_{16}O$, calculé %, C 85,68; H 7,19; trouvé %, C 85,38; H 7,30. Infrarouge (film) : 2 740 (ν_{CH} aldéhyde), 1692 ($\nu_{C=O}$), 1 610 et 1 567 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$ cycle benzénique). Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 2 180 (log ε = 4,30), 2 595 (4,07) et 3 090 Å (3,39). Résonance magnétique nucléaire (CCl_4 50 %) : deux signaux, l'un à 1,96.10^{-6} correspondant à six protons (CH_3 en 6 et 6'), l'autre à 2,39.10^{-6} (CH_3 en 4); deux multiplets, l'un centré à 7,15.10^{-6}, l'autre à 7,60.10^{-6}, correspondant respectivement à cinq et un protons benzéniques (même attribution que plus haut); enfin, le proton de l'aldéhyde donne un signal à 9,51.10^{-6}.

Dans les résidus de distillation de la condensation, entre le méthyl-2 penténal et l'aldéhyde para-méthylcinnamique, nous avons isolé des cristaux orangés : F 109-109°,5. Analyse : $C_{16}H_{14}O$, calculé %, C 85,45; H 6,35; trouvé %, C 85,49; H 6,53. Nous les avons identifiés à la triméthyl-2.4.7 fluorénone (III) dont la synthèse est indiquée ci-dessous. L'autre condensation ne donne pas de fluorénone (IV), ce fait pouvant s'expliquer par des considérations stériques; nous en avons toutefois fait la synthèse, comme dans le cas précédent. L'aldéhyde obtenu dans la même condensation (I) et (II) est oxydé en acide (V et VI); celui-ci est déshydraté en fluorénone (III et IV) comme il a été indiqué dans la publication antérieure [1]. Les constantes des acides intermédiaires sont les suivantes : acide triméthyl-4.6.4' biphénylcarboxylique-2 (V) (cristaux blancs) : F 190-191°; analyse : $C_{16}H_{16}O_2$, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 79,67; H 6,51; Acide triméthyl-4.6.6' (2') biphénylcarboxylique-2 (VI) (cristaux blancs) : F 137,5-138°; analyse : $C_{16}H_{16}O_2$, calculé %, C 79,97; H 6,71; trouvé %, C 80,16; H 6,50. Les constantes et caractéristiques physicochimiques des fluorénones (III et IV) sont données ci-dessous :

— Triméthyl-2.4.7 fluorénone (III) (cristaux orangés) : F 109,5-110°. Analyse : $C_{16}H_{14}O$, calculé %, C 85,45; H 6,35; trouvé %, C 85,35; H 6,36. Infrarouge ($CHCl_3$) : 1 706 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 2 550 (log ε = 4,65), 2 635 (4,84), 2 910 (3,47), 3 020 (3,51), 3 090 (3,41), 3 280 (3,23), 4 050 (3,54), 4 215 Å (2,60). Résonance magnétique nucléaire (CCl_4 50 %) : trois signaux à 2,27 (CH_3 en 4), 2,32 CH_3 en 2) et à 2,40.10^{-6} (CH_3 en 7); un multiplet centré à 7,21.10^{-6} (quatre protons benzéniques), un autre centré à 6,85.10^{-6} correspondant probablement au proton en 5.

— Triméthyl-2.4.5 fluorénone (IV) (aiguilles jaunes) : F 107,5-108°. Analyse : $C_{16}H_{14}O$, calculé %, C 85,45; H 6,35; trouvé %, C 85,21; H 6,26. Infrarouge (CCl_4) : 1717 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 2 585 (log ε = 4,69), 2 665 (4,78), 3110 (3,46), 3 850 (2,58) et 4 075 Å (2,64). Le spectre de réso-

nance magnétique nucléaire est difficilement interprétable : on trouve trois signaux à 2,20, 2,44 et $2{,}49.10^{-6}$ correspondant aux protons des trois méthyles, et un multiplet centré à $7{,}06.10^{-6}$ correspondant aux cinq protons benzéniques. Le spectre dans l'ultraviolet (atténuation considérable de la structure fine) et le spectre de résonance magnétique montrent que la molécule subit un effet stérique important à cause des méthyles en 4 et 5.

II. Les mêmes raisons que plus haut, à savoir études de mécanisme et études physicochimiques, nous ont conduit à condenser l'α-phényl crotonal sur les aldéhydes de formule R—CH=CH—CHO. Les condensations ont été faites dans les mêmes conditions que plus haut.

R— CHO
R = H (VII), CH_3 (VIII), C_6H_5 (IX)

R— R = C_6H_5 (X)

R— CO_2H
R = H (XI), CH_3 (XII)

La condensation avec l'acroléine et le crotonal donne les aldéhydes suivants (VII et VIII) dont voici les constantes et caractéristiques physicochimiques :

— Formyl-3 biphényle (VII) (liquide incolore) : $É_{0,3}$ 121°; n_D^{18} 1,6275. Analyse : $C_{13}H_{10}O$, calculé % C 85,69; H 5,53; trouvé %, C 85,36; H 5,23. Dinitro-2.4 phénylhydrazone : F 232°. On trouve dans la littérature (³) : $É_3$ 138-144° et D. N. 2.4 P. H., F 234-235°. Infrarouge (film) : 3 018 (ν_{CH} benzénique), 2 810 et 2 732 (ν_{CH} aldéhyde), 1 698 ($\nu_{C=O}$), 1 600 et 1588 cm⁻¹ ($\nu_{C=C}$ cycle benzénique). Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 2 415 (log ε = 4,47) et 3 025 Å (3,17). Résonance magnétique nucléaire (CCl_4 50 %) : les sept protons benzéniques donnent deux multiplets, l'un centré à $7{,}46.10^{-6}$ (six protons), l'autre à $7{,}90.10^{-6}$; le proton de l'aldéhyde donne un signal à $11{,}55.10^{-6}$.

— Méthyl-4 formyl-3 biphényle (VIII) (cristaux blancs) : $É_{0,3}$ 119-120°; n_D^{21} 1,6312; F 35,5-37°. Analyse : $C_{14}H_{12}O$, calculé %, C 85,68; H 6,13; trouvé %, C 85,41; H 6,16. Infrarouge (CS_2) : 3 027 (ν_{CH} benzénique), 2 718 (ν_{CH} aldéhyde) et 1 700 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$); dans le nujol, 1 603 et 1 588 cm⁻¹ ($\nu_{C=C}$ cycle benzénique). Ultraviolet : λ_{max}^{EtOH} 2 430 (log ε = 4,47) et 3 120 Å (3,28). Résonance magnétique nucléaire (CCl_4 50 %) : les trois protons du méthyle donnent un signal à $2{,}60.10^{-6}$, les protons benzéniques donnent un multiplet centré à $7{,}38.10^{-6}$ correspondant à cinq protons, et un doublet centré à $7{,}85.10^{-6}$ (un proton), le proton de l'aldéhyde donne un signal à $10{,}16.10^{-6}$.

En vue d'identifier les aldéhydes précédents, nous avons fait la synthèse des acides correspondants (XI et XII) par oxydation permanganique. Voici leurs constantes : acide biphényl-carboxylique-3 (XI) (cristaux blancs), F 165,5-166°. Analyse : $C_{13}H_{10}O_2$, calculé %, C 78,77; H 5,09; trouvé %, C 78,40; H 4,82; on trouve dans la littérature : F 164-166° ([5]) par exemple. Acide méthyl-4 biphénylcarboxylique-3 (XII) (cristaux blancs) : F 209,5-210°; analyse : $C_{14}H_{12}O_2$, calculé %, C 79,22; H 5,70; trouvé %, C 79,40; H 5,53; on trouve dans la littérature F 209-210° ([2]).

Dans la condensation avec l'aldéhyde cinnamique, l'aldéhyde normalement attendu (IX) est difficilement isolable, et c'est le produit de décarbonylation qu'on extrait. On obtient en effet des cristaux que nous avons identifiés au paraterphényle (X) : F 204,5-206° (feuillets gris). Analyse : $C_{18}H_{14}$, calculé %, C 93,87; H 6,13; trouvé %, C 93,77; H 6,30. Le spectre dans l'infrarouge ne présente que les bandes caractéristiques du noyau benzénique. Ultraviolet : $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 2 820 Å (ε = 28 000). On trouve dans la littérature des points de fusion compris entre 205 et 210° et $\lambda_{max}^{CHCl_3}$ 2 800 Å (ε = 25 000) ([4]).

Pour l'ensemble des deux parties, l'étude détaillée des mécanismes et des propriétés physicochimiques ainsi que les détails expérimentaux paraîtront dans un autre recueil.

Remarque. — Pour les spectres dans l'ultraviolet, les valeurs en chiffres gras représentent des inflexions.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

([1]) J. Wiemann et J.-J. Godfroid, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2608.

([2]) K. Alder, M. Shumacher et O. Wolff, *Ann.*, 570, 1950, p. 230.

([3]) C. A. Buehler, H. A. Smith, D. M. Glenn et K. V. Nayak, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1432.

([4]) H. H. Jaffe et M. Orchin, *Theory and applications of ultra-violet spectroscopy*, John Wiley and Sons, Inc., 1962, p. 275.

([5]) D. D. Philips et T. B. Hill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3663.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale, 8, rue Cuvier, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des halogénoacétates d'alcoyle sur la pipéridine : cas des monochloropropionates de méthyle.* Note (*) de Mme **Jacqueline Hervieu**, Mlle **Josette Parot** et M. **Marcel Paty**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'action des monochloropropionates de méthyle sur la pipéridine est comparable à celle du monochloroacétate malgré certaines différences dues à l'allongement de la chaîne carbonée : les réactions sont moins vives, et dans le cas de l'α-chloropropionate, la faible réactivité de l'atome de chlore permet la formation de l'amide substitué, ce qui est impossible pour le chloroacétate.

Une Note précédente [1] a montré que le monochloroacétate de méthyle, mis en présence de pipéridine à la température ordinaire et en solution dans l'éther anhydre, ne donne jamais l'amide substitué, produit normal de l'action d'un ester sur une amine secondaire : la grande réactivité de l'atome de chlore de $—CH_2Cl$ conduit à la formation de chlorhydrate de pipéridine et de pipéridino-N-acétate de méthyle.

Nous avons pensé qu'il était intéressant de comparer cette réaction avec ce qui se produit lorsqu'on met en présence, dans les mêmes conditions, la pipéridine et les esters méthyliques des acides α- et β-monochloropropioniques : l'atome d'halogène qu'ils renferment est nettement moins mobile que celui du monochloroacétate, surtout pour l'ester de l'acide α-chloré.

Ces esters ont été préparés à partir des acides correspondants par la méthode d'entraînement à l'azéotrope ternaire. Comme ils n'avaient été décrits antérieurement que de façon incomplète [(2), (3)], nous indiquons ici leurs principales propriétés :

α-chloropropionate de méthyle : $É_{35}$ 50°C; n_D^{20} 1,4185; d_4^{20} 1,134.

β-chloropropionate de méthyle : $É_{80}$ 70°C; n_D^{20} 1,4245; d_4^{20} 1,162.

Tous les deux donnent avec la pipéridine des réactions beaucoup moins vives que le monochloroacétate, et tout particulièrement l'α-chloropropionate.

1. Le *β-chloropropionate de méthyle* réagit uniquement par son atome de chlore, tout comme le monochloroacétate, en donnant en premier lieu du chlorhydrate de pipéridine. A côté de celui-ci, on obtient seulement le *pipéridino*-N-*propionate de méthyle*, lorsque la pipéridine est en excès; le chlorhydrate de ce même composé, si c'est l'ester β-chloropropionique qui est en plus forte proportion; et un mélange des deux, si les deux corps mis à réagir sont en quantités équimoléculaires.

$$C_5H_{10}NH + CH_2Cl—CH_2—COOCH_3 \rightarrow C_5H_{10}N—CH_2—CH_2—COOCH_3 + HCl,$$
$$C_5H_{10}NH + HCl \rightarrow C_5H_{10}NH, HCl.$$
$$C_5H_{10}N—CH_2—CH_2—COOCH_3 + HCl \rightarrow C_5H_{10}N—CH_2—CH_2—COOCH_3, HCl.$$

Le *pipéridino*-N-*propionate de méthyle* n'avait pas encore été décrit : c'est un liquide, $É_{0,5}$ 65-66°; n_D^{20} 1,4555; d_4^{20} 0,986. R. M., calculée 47,08; trouvée 47,07. Analyse élémentaire : $C_9H_{17}O_2N$, calculé %, C 63,15; H 9,94; O 18,71; N 8,18; trouvé %, C 63,00; H 9,92; O 19,11; N 8,48.

Il donne un *chlorhydrate* : lamelles brillantes, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, légèrement solubles dans l'acétone, insolubles dans l'hexane; F 195°. Dosage de chlore (Charpentier-Vohlard) $C_9H_{18}O_2NCl$, calculé %, Cl 17,10; trouvé %, Cl 17,00.

Il donne également un chloroplatinate : cristaux rouge orangé, F 202°. Dosage de platine : $PtCl_6H_2$, $2C_9H_{17}O_2N$, calculé %, Pt 25,94; trouvé %, Pt 26,04.

Sa saponification par la soude hydroalcoolique nous a donné le *pipéridino*-N-*propionate de sodium*. Celui-ci, par addition d'acétone à sa solution dans l'alcool, précipite sous forme d'une masse gélatineuse, au sein de laquelle apparaissent au bout d'une huitaine de jours des lamelles hexagonales, F 275°, qui sont constituées par l'hydrate

$$C_5H_{10}NH-CH_2-CH_2-COONa,\ 2H_2O.$$

Par action de l'acide chlorhydrique sur ce sel, nous n'avons pu obtenir l'*acide pipéridino*-N-*propionique* lui-même, mais son chlorhydrate : cristaux, F 212°. Dosage de chlore (Charpentier-Vohlard) : $C_8H_{16}O_2NCl$, calculé %, Cl 18,05; trouvé %, Cl 17,95. Nous avons également fait son chlorophatinate, cristaux orangé F 208°. Dosage de platine : $Pt\,Cl_6H_2$, $2\,C_8H_{15}O_2N$, calculé %, Pt 26,93; trouvé %, Pt 26,89.

2. L'*α-chloropropionate de méthyle* donne lieu à une réaction beaucoup moins vive et plus lente que son isomère, ce qui permet de pouvoir opérer sans solvant. A côté du chlorhydrate de pipéridine, les produits de la réaction sont essentiellement constitués par le *pipéridino*-N-*méthylacétate de méthyle*, accompagné de l'amide substitué, la N-*α-chloropropionylpipéridine*, dans le cas seulement où la pipéridine est en excès par rapport à l'ester α-chloropropionique.

Le plus souvent, celui-ci réagit principalement par son atome de chlore :

$$2C_5H_{10}NH + CH_3-CHCl-COOCH_3 \rightarrow C_5H_{10}NH,\ HCl + C_5H_{10}N-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-COOCH_3.$$

Mais, dans le cas particulier d'un excès de pipéridine, l'atténuation de la mobilité du chlore, due à sa position en α, permet à la réaction normale d'un ester sur une amine secondaire de se produire également :

$$C_5H_{10}NH + CH_3-CHCl-COOCH_3 \rightarrow CH_3OH + C_5H_{10}N-CO-CHCl-CH_3.$$

Les deux corps ainsi obtenus n'avaient pas encore été décrits :

Le *pipéridino*-N-*méthylacétate de méthyle* est un liquide incolore, $É_{0,5}$ 55°; n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 0,996 soluble dans l'éther et les autres solvants organiques. Réfraction moléculaire : R. M., calculée 47,05; trouvée 46,78. Analyse

élémentaire : $C_9H_{17}O_2N$, calculé %, C 63,15; H 9,94; O 18,71; N 8,18; trouvé %, C 63,31; H 9,56; O 18,97; N 8,26. Il donne un chlorhydrate cristallisé très soluble dans l'eau et déliquescent, F 140°. Dosage de chlore (Charpentier-Vohlard) : $C_9H_{18}O_2NCl$, calculé %, Cl 17,10; trouvé %, Cl 17,07. Nous n'avons pu obtenir son chloroplatinate.

Par saponification de cet ester par la baryte, puis action de H_2SO_4 sur le sel de baryum obtenu, nous avons isolé des cristaux solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, F 206°, qui semblent être l'*acide pipéridino*-N-*méthylacétique,* décrit par Brühl et Bischoft ([4]) comme un corps cristallisé F 205-206°.

La N-*α-chloropropionylpipéridine* est un liquide visqueux $É_1$ 95°; n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 1,109, insoluble dans l'eau. Réfraction moléculaire : R. M., calculée 45,77; trouvée 45,80. Dosage de chlore (Baubigny et Chavannes) : $C_8H_{14}ONCl$, calculé %, Cl 20,10; trouvé %, Cl 19,90.

Enfin, dans tous les cas, nous avons eu un résidu huileux, d'où nous avons pu extraire des cristaux solubles dans l'acétone, le chloroforme et l'eau, insolubles dans l'éther, F 100°. Les dosages du chlore mobile qu'ils renferment et du platine du chloroplatinate qu'ils donnent (paillettes jaune orangé, F 212-213°) sembleraient indiquer qu'on a affaire au chlorhydrate d'un diester résultant de la substitution de —CH(CH₃)—COOCH₃ simultanément

$$—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—COOCH_3$$

à l'hydrogène de —NH et à l'un des atomes d'hydrogène du cycle pipéridinique. Dosage de chlore : calculé %, Cl 12,09; trouvé %, Cl 12,06. Dosage de platine : calculé %, Pt 21,10; trouvé %, Pt 20,90. Toutefois, la spectrographie infrarouge donne une bande C=O unique, de fréquence $\nu_{C=O} = 1650\ cm^{-1}$, correspondant à un amide; mais un tel composé ne donnerait ni chlorhydrate, ni chloroplatinate.

Nous nous proposons de reprendre cette étude lorsque nous disposerons d'une quantité suffisante de ces cristaux.

En résumé, les deux monochloropropionates de méthyle agissent sur la pipéridine de façon analogue au monochloroacétate, mais moins énergiquement, l'atome de chlore ayant sa réactivité diminuée soit du fait de son éloignement de $—COOCH_3$, soit du fait de sa position en α. Ils donnent toujours une réaction principale par leur atome d'halogène. Mais la réactivité du chlore de l'α-chloropropionate de méthyle est suffisamment atténuée pour que, en présence d'un excès de pipéridine, cet ester puisse donner également lieu à la réaction normale d'un ester sur une amine secondaire, conduisant à l'amide substitué.

(*) Séance du 7 octobre 1963.
(1) Mme Y. Ursy et M. M. Paty, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3812.
(2) Kalbaum, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.*, 12, 1879, p. 343.
(3) Moureu, Piurat et Tempier, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 1269.
(4) Brühl, *Ber. d. Deutsch. chem. Ges.*, 9, 1876, p. 41; Bischoft, *Ibid.*, 31, 1898, p. 2841.

(*Faculté des Sciences, Chimie S. P. C. N., Bordeaux-Talence.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'addition de l'iodure germaneux sur quelques composés organiques halogénés.* Note (*) de MM. **Michel Lesbre**, **Pierre Mazerolles** et **Georges Manuel**, transmise par M. Marcel Delépine.

L'addition de l'iodure germaneux sur des composés organiques halogénés conduit à la formation de dérivés organogermaniques polyhalogénés pouvant être fonctionnellement substitués.

Les premiers dérivés d'addition entre l'iodure germaneux et les iodures de méthyle et d'éthyle furent obtenus par Flood [(1), (2)]. Plus récemment, Volpin et coll. réalisèrent la fixation de l'iodure germaneux sur la triple liaison de l'acétylène et du diphénylacétylène (3). Enfin, Clark et Willis obtinrent un composé d'addition avec le trifluorométhane (4).

Nous avons observé que l'iodure germaneux réagit d'une façon générale sur les dérivés halogénés. Au cours de ces réactions, le germanium passe de la valence 2 à la valence 4.

Ainsi, en tube scellé, à 140°C, l'iodure germaneux réagit sur l'iodure de butyle :

$$GeI_2 + IC_4H_9 \rightarrow I_3GeC_4H_9.$$

Nous avons retrouvé le triiodobutylgermanium, préparé par Anderson par action de l'iode sur le butylgermane $C_4H_9GeH_3$ (5).

Avec l'iodobenzène, à 160°C, nous avons obtenu le triiodophénylgermanium, isolé par Bauer et Burschkies en faisant agir l'acide iodhydrique sur l'oxyde $(PhGeO)_2O$ (6) :

$$GeI_2 + IC_6H_5 \rightarrow I_3GeC_6H_5.$$

L'action de l'iodure germaneux sur l'iodure de méthylène en tube scellé à 80°C, conduit au triiodure d'iodométhylgermanium :

$$GeI_2 + ICH_2I \rightarrow I_3GeCH_2I.$$

Avec le diiodo-1.2 éthane, la réaction est plus complexe. En tube scellé à 150°C, les réactions suivantes ont lieu :

$$ICH_2CH_2I \rightarrow I_2 + CH_2{=}CH_2,$$

$$GeI_2 + I_2 \rightarrow GeI_4,$$

$$n\,GeI_2 + n\,CH_2{=}CH_2 \rightarrow (-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle I}{\overset{\displaystyle I}{Ge}}-)_n.$$

Le produit de la réaction, traité par un excès de bromure d'éthylmagnésium, conduit à la formation de tétraéthylgermanium, de digermane $(C_2H_5)_3GeCH_2CH_2Ge(C_2H_5)_3$ (7) et de produits plus lourds, polymérisés,

$$(C_2H_5)_3Ge-(CH_2CH_2-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{\overset{|}{Ge}}}})_nCH_2CH_2-Ge(C_2H_5)_3.$$

L'iodure germaneux réagit également sur les dérivés bromés.

Avec le bromure de butyle, la réaction est complète en 5 jours, à 150°C. Mais à la distillation, on recueille un mélange de produits trihalogénés. Ce mélange, traité par le bromure d'éthylmagnésium, conduit au triéthylbutylgermanium :

$$GeI_2 + BrC_4H_9 \rightarrow \underbrace{Br_3GeC_4H_9,\ Br_2IGeC_4H_9,\ \ldots,\ I_3GeC_4H_9}\ \xrightarrow{C_2H_5MgBr}\ (C_2H_5)_3GeC_4H_9.$$

L'action de l'iodure germaneux sur le dibromo-1.4 butane conduit également à un mélange de dérivés polyhalogénés. Ce mélange, traité successivement par l'iodure de méthylmagnésium et par l'hydrure de Schlesinger permet d'obtenir le triméthylbutylgermanium pur :

$$GeI_2 + Br(CH_2)_4Br \longrightarrow X_3Ge(CH_2)_4Br \quad (\text{avec } X = Br \text{ ou } I),$$

$$X_3Ge(CH_2)_4Br \xrightarrow{CH_3MgI} (CH_3)_3Ge(CH_2)_4Br,$$

et

$$(CH_3)_3Ge(CH_2)_4Br \xrightarrow{AlLiH_4} (CH_3)_3GeC_4H_9.$$

L'un de nous avait obtenu ce même dérivé par une réaction de redistribution entre le tétraméthyl et le tétrabutylgermanium sur un mélange de chlorure et de bromure d'aluminium à dose catalytique vers 150°C (8).

Il est également possible de faire agir l'iodure germaneux sur des composés organiques halogénés renfermant certains groupements fonctionnels.

L'éther iodométhylique réagit quantitativement à froid sur l'iodure germaneux :

$$GeI_2 + ICH_2OCH_3 \rightarrow I_3GeCH_2OCH_3.$$

Ce composé peut être alcoylé par les magnésiens :

$$I_3GeCH_2OCH_3 \xrightarrow{C_4H_9MgBr} (C_4H_9)_3GeCH_2OCH_3.$$

L'iodoacétate d'éthyle réagit, dès 90°C, sur l'iodure germaneux et conduit au triiodogermylacétate d'éthyle :

$$GeI_2 + ICH_2COOC_2H_5 \rightarrow I_3GeCH_2COOC_2H_5.$$

Au terme de ces réactions d'addition, nous avons obtenu quelques nouveaux composés organogermaniques dont les constantes physiques et les résultats d'analyse sont consignés dans le tableau ci-après :

	Formules brutes.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	RM_D calc.	RM_D tr.	Ge % calc.	Ge % tr.	I % calc.	I % tr.
I_3GeCH_2I	(CH_2I_4Ge).....	$147/_{0,6}$	>1,8	3,729	–	–	12,22	12,7	85,42	85,37
$I_3GeCH_2OCH_3$	$(C_2H_5OI_3Ge)$...	$115/_1$	1,750	3,027	66,7	67,0	14,57	14,9	76,39	76,47
$_3GeCH_2COOC_2H_5$	$(C_4H_7O_2I_3Ge)$...	$133/_{0,6}$	1,6945	2,761	75,2	75,8	13,43	13,6	70,45	70,60
							C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.
$_4H_9)_3GeCH_2OCH_3$	$(C_{14}H_{32}OGe)$...	$132/_{12}$	1,4532	0,9687	80,61	80,7	58,18	58,49	11,16	11,05
$(CH_3)_3GeC_4H_9$	$(C_7H_{18}Ge)$.....	$128/_{755}$	1,4225	0,9597	46,37	46,3	48,09	48,13	10,38	10,05

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) E. A. FLOOD, K. L. GODFREY et L. S. FOSTER, *Inorganic Syntheses*, 3, n° 64, 1950.
(2) E. A. FLOOD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 4935.
(3) M. E. VOLPIN, YU. D. KORESHKOV, V. G. DULOVA et D. N. KURSANOV, *Tetrahedron* 18, 1962, p. 107 à 122.
(4) H. C. CLARK et J. C. WILLIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1960, p. 898.
(5) H. H. ANDERSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3016.
(6) H. BAUER et K. BURSCHKIES, *Ber.*, 66, 1933, p. 1156.
(7) P. MAZEROLLES, *Thèse*, Toulouse, 1959.
(8) M. LESBRE et J. ORRIT, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 912.

(*Laboratoire des Organométalliques, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

STRATIGRAPHIE. — *Première récolte d'une Ammonite de l'Hettangien inférieur dans les calcaires dolomitiques de la région d'Aviles (Asturies, Espagne du Nord).* Note (*) de MM. **Gonzague Dubar, René Mouterde** et **N. Llopis Llado**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans des calcaires dolomitiques associés à des marnes rouges ou grises, souvent rapportées au Keuper, on a recueilli un *Caloceras pirondii* Reynès; c'est la première Ammonite hettangienne signalée dans toute la péninsule ibérique et même dans le Sud-Ouest de la France. Esquisse de la succession lithologique de la partie inférieure du Lias des Asturies.

Un étudiant de l'Université d'Oviedo a recueilli aux environs de San Justo, à 7,5 km au Sud-Est d'Aviles (soit à 15 km au Nord - Nord-Ouest d'Oviedo), une Ammonite de l'Hettangien inférieur. Il s'agit d'un *Caloceras pirondii* Reynès de 90 mm de diamètre, montrant six tours bien distincts avec côtes assez fortes régulièrement espacées. L'exemplaire est très conforme, notamment pour le nombre de côtes, au type de Reynès (Monogr., *pl.* 3, *fig.* 29-30). Il atteint la taille de l'exemplaire figuré par Buckman (Typ. Amm., *pl.* 304), mais il a des côtes un peu plus distinctes et plus proversées au bord externe que dans ce dernier.

Le bloc contenant la coquille est un calcaire dolomitique gris à patine ocre, bourré de Lamellibranches à l'état de moules internes ou externes; ces formes sont encore à l'étude et le mauvais état des charnières rend leur détermination délicate. Nous avons retrouvé des blocs identiques à empreintes semblables de Lamellibranches en empierrement dans un petit chemin, non loin de San Justo, à quelques centaines de mètres au Sud-Ouest de la borne kilométrique 15 de la route d'Oviedo à Aviles, au-delà d'une carrière exploitant la dolomie. Nous n'avons pu voir en place ces bancs dans le voisinage où les conditions d'affleurement sont mauvaises par suite de développement des cultures.

Mais à 4 km au Sud-Est, au Nord du petit village de Villardevello, on voit dans les champs un banc de calcaire dolomitique gris très analogue, avec une patine ocre un peu plus claire et rempli d'empreintes semblables de Lamellibranches; ce banc encadré par des marnes rouges et vertes est situé au sommet d'une série de calcaires dolomitiques ou de dolomie épaisse d'environ 30 m.

Or la constitution lithologique de la base du Lias est assez constante d'Aviles à Gijon, comme l'a montré une série de coupes complètes ou partielles que nous avons pu relever (G. D. et R. M.). Il est donc possible de situer l'horizon d'où provient l'Ammonite et de préciser l'âge des formations dolomitiques.

La succession est schématiquement la suivante :

Au-dessus de marnes noires, grises ou vertes, souvent gypseuses, bien visibles au Sud d'Oviedo, vient une masse de dolomie et de calcaires dolomitiques de 30 à 40 m de puissance où l'on peut distinguer des ensembles assez constants, notamment aux environs d'Aviles; bancs épais à débit parallèlépipédique à la base (6 m), plaquettes fossilifères alternant avec des marnes (5 m), dolomie massive souvent rubanée avec niveaux vacuolaires (12 m), bancs épais de dolomie alternant avec quatre niveaux argileux bien marqués (6 m), calcaire dolomitique ou dolomie en bancs plus minces avec niveaux très fossilifères (F) au sommet (11 m) couronnés par un banc épais (1 m) de dolomie massive formant saillie.

Les blocs fossilifères de San Justo et Villardevello correspondent par tous leurs caractères au niveau fossilifère supérieur (F). Au-dessus, à Aviles, on observe au moins 12 m de marnes vertes et rouges coupées par de petits lits ou des bancs minces de calcaires dolomitiques.

A Gijon, le promontoire de Santa Catalina est constitué par la masse dolomitique principale et l'on retrouve près du sommet le niveau fossilifère (F). La grande plage, situé à l'Est, correspond aux marnes rouges et vertes supérieures. Plus à l'Est, près de l'embouchure du rio Piles, au-dessus des marnes, viennent d'autres niveaux dolomitiques, souvent caverneux par érosion, avec intercalation de niveaux bréchiques et de schistes noirs. Ces dolomies supérieures passent progressivement aux calcaires dolomitiques ou compacts du Sinémurien inférieur et aux calcaires fossilifères du Lotharingien (plage de Peñarubia) [1]. Les sondages faits à Gijon confirment cette disposition.

La découverte de l'ammonite de San Justo nous permet de préciser l'âge des formations inférieures du Lias du bassin de Gijon-Aviles. *Caloceras pirondii* Reynès est une forme caractéristique du sommet de l'Hettangien inférieur; il vient immédiatement en dessous de l'horizon à *Alsatites laqueus*. En conséquence la masse dolomitique principale est à placer dans l'Hettangien inférieur, bien qu'elle soit accompagnée par des marnes rouges et vertes à faciès Keuper et qu'elle ait été rangée par certains auteurs dans le Trias. La série dolomitique supérieure, affleurant à l'Est de la grande plage de Gijon, serait de l'Hettangien supérieur ou du Sinémurien.

Des faciès dolomitiques ou calcaréo-dolomitiques analogues à ceux de la masse dolomitique principale, s'observent de façon constante à la base du Lias au Sud de Santander, en Biscaye et dans les Pyrénées basques; à partir de l'Ariège ces mêmes formations reposent sur les couches à *Avicula contorta*. Leur attribution à l'Hettangien avait été établie, tant sur leur situation stratigraphique que sur leurs ressemblances lithologiques (lithofaciès, accumulations semblables de Lamellibranches banaux) avec l'Hettangien inférieur bien daté de la région d'Alès et du Sud de la vallée du Rhône.

L'ammonite de la région d'Aviles vient apporter une preuve décisive à cette assimilation, mais son intérêt est plus grand encore : c'est la première Ammonite hettangienne connue dans toute l'Espagne, le Portugal et même le Sud-Ouest de la France.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

([1]) G. Dubar et R. Mouterde, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1234.

(*Laboratoire de Géologie des Facultés catholiques de Lille et de Lyon et de l'Université de Madrid.*)

PALÉONTOLOGIE. — *Sur la paléoécologie des Discocyclines de l'Éocène inférieur du bassin de Bordeaux.* Note (*) de Mlle **Mauricette Veillon** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Jean Piveteau.

Schématiquement considérée dans deux successions, témoins d'évolutions sédimentaires comparables, mais respectivement caractéristiques de deux domaines marins différents, la répartition des Discocyclines dans les formations d'âge éocène inférieur du Bordelais, révèle quelques-unes des particularités écologiques et biologiques de ces grands Foraminifères.

L'examen des successions stratigraphiques fournies par les forages implantés sur le territoire nord-aquitain conduit à constater, non seulement la diversité des associations de Discocyclines mais encore le comportement différent des « espèces », selon les biotopes.

La topographie générale du bassin bordelais, ayant été subordonnée, pendant l'Éocène inférieur, à l'emplacement ainsi qu'au rejeu d'accidents structuraux faillés, de direction hercynienne Nord-Ouest - Sud-Est, des séries sédimentaires, choisies dans les zones Sud-Ouest et Nord-Est du bassin, peuvent révéler des enchaînements de faunes respectivement caractéristiques d'un milieu franchement néritique ou littoral.

L'analyse de telles séries permet, dans le cadre du bassin de Bordeaux, d'établir une échelle de Discocyclines, cependant qu'est précisée la paléoécologie des espèces ainsi que leurs particularités biologiques au niveau des principales coupures stratigraphiques.

Illustrant particulièrement bien les domaines néritique et bordier, les coupes fournies par les forages de Cabanac (25 km au Sud de Bordeaux) et Listrac (30 km au Nord-Ouest de Bordeaux) révèlent chacune l'existence de cinq phases de dépôt, comparables et parfaitement corrélables à l'échelle régionale, tant du point de vue sédimentologique que faunistique.

a. La phase inférieure indique une première transgression marine de l'Éocène qui s'étend sur la région Sud-Ouest où se déposent des calcaires à Alvéolines et Milioles dans lesquels il n'a pas encore été observé de Discocyclines. A Listrac, il y correspond une formation d'argiles azoïques, d'origine vraisemblablement continentale.

b. Avec la seconde phase, le domaine marin affecte la région Nord-Est où l'on connaît un calcaire à Alvéolines, nettement plus récent que le précédent. Vers Cabanac, le caractère déjà océanique du milieu s'accentue et une sédimentation calcaréo-marneuse, glauconieuse et finement sableuse s'établit. Les Discocyclines, qui apparaissent avec les Nummulites et les Assilines, sont représentées par : *Discocyclina daguini* Neumann, *D.* cf. *daguini*, *D.* cf. *douvillei* (Schlumb.), *D. augustæ* Weijden et *D. trabayensis* Neumann.

c. La troisième phase est marquée par l'envahissement des faciès de bordure par les Discocyclines. La faune, qui comprend *D. archiaci* (Schlumb.), *D. scalaris* (Schlumb.), *D. marthæ* (Schlumb.) et *D. daguini*, montre bien l'inégale répartition des espèces selon les milieux : les faciès marno-sableux, témoins des conditions de dépôt les moins marines ne renferment que *D. archiaci*, alors que les marno-calcaires, à microfaune beaucoup plus diversifiée, sont caractérisés par l'ensemble des espèces. Cette distribution définit, d'ailleurs, une zonation secondaire qui reflète, sur le plan faunistique, les phases mineures de la sédimentation locale.

Dans la partie occidentale du bassin, où se poursuit une sédimentation marneuse, mais à tendance argileuse, la faune est caractérisée par l'apparition de *D. archiaci*, associée à *D. daguini*, *D. augustæ*, ainsi qu'à de nombreuses formes intermédiaires.

d. Consécutive à une oscillation tectonique qui s'accompagne d'une notable régression marine dans tout le domaine nord-aquitain, la quatrième phase est illustrée par des formations plus pauvres en Discocyclines.

Dans la zone Sud-Ouest du bassin, se manifeste un régime marin, illustré par le dépôt alterné de marnes à faune riche en individus planctoniques mais dépourvue de Discocyclines, et de calcaires renfermant de nombreuses *D. archiaci*, *D. augustæ*, *D. daguini*, *D.* cf. *scalaris* et de rares *Asterodiscus* sp. Dans la partie Nord-Est, se déposent simultanément, des marnes à grands Foraminifères, parmi lesquels dominent les Nummulites alors que *D. archiaci* y existe seule, et demeure relativement peu abondante.

e. La dernière phase correspond à l'ultime avancée marine d'âge éocène inférieur. On constate, alors, une certaine uniformisation des associations de faune, en relation avec la faible profondeur des eaux, dans tout le bassin. A Cabanac, s'individualisent des marnes et calcaires gréseux avec *D. archiaci* et *D. augustæ*, cependant qu'à Listrac se déposent des marnes sableuses et des grès renfermant *D. archiaci* seule ou associée à *D. augustæ*.

Basée, non pas sur la répartition des « espèces » conçues dans leur sens le plus large, mais sur l'individualisation des mutations, l'échelle des Discocyclines, en Bordelais, comporte trois zones.

1° Une première zone, à la base de la série, définissable, actuellement, seulement dans la partie Sud-Ouest du bassin, renferme, en majorité, des formes primitives. Seule *D. augustæ* y est typique, *D. daguini*, *D.* cf. *douvillei* et *D. trabayensis* présentant une nucléoconque nettement plus petite que les individus déjà signalés, en particulier dans le Sud du bassin aquitain.

2° Une deuxième zone se caractérise, ensuite, par l'ensemble des particularités suivantes :

— apparition de formes nouvelles (*D. archiaci*, *D. marthæ*, *D. scalaris*), *D. archiaci*, néanmoins, par sa taille et ses caractères internes paraît plus archaïque que le type de l'espèce; de plus les deux dernières espèces sont rares;

— persistance de formes précédentes, typiques (*D. augustæ*), ou atypiques (*D. daguini*);

— apparition de mutants, plus évolués que leurs formes affines du niveau sous-jacent. On note ainsi le développement de *D. daguini* typique;

— prolifération d'individus intermédiaires, entre « espèce » ancienne (*D. augustæ*) et « espèce » nouvelle (*D. archiaci*).

Le caractère mixte de son contenu faunistique paraît être l'un des traits dominants de cette zone.

3° La troisième zone, enfin, peut être définie par :

— l'apparition du genre *Asterodiscus*, bien que celui-ci demeure rare dans les faciès où il existe;

— le développement notable de *D. scalaris*;

— la disparition des formes intermédiaires essentiellement caractéristiques de la zone précédente, ainsi que celle des « espèces » primitives.

L'établissement de cette échelle bordelaise des Discocyclines, précédemment recadrée dans la série chronostratigraphique aquitaine [1] a conduit à aborder le problème de la valeur des limites entre les trois zones ainsi reconnues.

La limite entre les zones I et II s'accompagne de faits biologiques différents selon le type de série sédimentaire considérée. Dans les dépôts néritiques, les « espèces » archaïques (*D. daguini*) persistent, mais seulement sous la forme d'une variété qui semble ainsi mieux adaptée aux nouvelles conditions du milieu. Cette survie ne serait donc qu'un cas d'adaptation au faciès. Les formes plus largement tolérantes ou pré-adaptées au nouveau biotope (*D. augustæ*), continuent leur développement. De plus, une augmentation sensible du taux des mutations survient à partir de cette limite. En faciès littoral, apparaissent des « espèces » nouvelles, d'autant plus nettement différenciées des « espèces » ancestrales, que la limite stratigraphique s'accompagne d'une lacune de sédimentation plus importante. Ce même faciès voit l'épanouissement de l'une des mutations nées en milieu néritique (*D. archiaci*), celle-ci apparaissant comme la mieux adaptée aux biotopes de bordure.

La limite entre les zones II et III se manifeste, comme la précédente, différemment selon le domaine de sédimentation. En milieu néritique, les « espèces » ou mutations survenues dans la zone II se développent, par la suite, et se localisent de plus en plus étroitement dans les biotopes pour lesquels elles semblent pré-adaptées. La disparition des formes intermédiaires, ainsi que celle des « espèces » ancestrales, reproduit exactement, dans le temps, le schéma observé à l'intérieur de la zone précédente, entre faciès néritique et de bordure. Dans les formations littorales, l'appauvrissement rapide de la faune ne laisse subsister que les « espèces » qui se sont antérieurement comportées comme étant les mieux adaptées aux dépôts caractéristiques de ce même domaine de sédimentation.

En conclusion, l'interprétation raisonnée de ces trois zones de Discocyclines nous conduit à lier, d'une part l'apparition des mutations essentielles, au sein d'une première association d'espèces, à la la limite inférieure (entre zones I et II) et d'autre part la réalisation, sous sa forme typique, d'une seconde association, plus récente, à la limite supérieure (entre zones II et III).

De semblables résultats peuvent être obtenus avec le support paléontologique d'autres groupes de Foraminifères. Ils soulignent l'intérêt de l'observation paléoécologique des espèces comme base de l'interprétation stratigraphique raisonnée des sédiments du Cénozoïque.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) M. VEILLON et M. VIGNEAUX, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4046.

(*Centre de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

VOLCANOLOGIE. — *Volcanisme de l'Hérault et réception sismique.* Note (*) de MM. **Claude Allègre, Louis Doussaint, Pierre Mechler, Jean-Marcel Rémy** et **Yves Rocard**, présentée par M. Jean Wyart.

Le 23 avril 1963, la Marine nationale a effectué un tir en Méditerranée dans le golfe du Lion ($L = 2°$ Est de Paris, $l = 42° 40'$ Nord), à l'aide d'une grenade sous-marine de 125 kg tirée à 50 m.

Nous avons reçu les signaux sur des structures volcaniques appartenant à l'alignement de l'Escandorgue (c'est-à-dire, à une portion du champ volcanique de l'Hérault et des Causses).

Aux environs de Ceilhes, nous avons disposé trois stations :

— l'une sur le volcan du col Notre-Dame;

— la seconde sur le dyke des Rives;

— enfin la troisième servant de référence sur le massif granitique du Folat.

A Lodève, deux récepteurs ont fonctionné respectivement sur le dyke de Bellevue-Château et en un point voisin sur les calcaires blancs géorgiens de la Vierge des Carmes.

Les enregistrements obtenus sont les suivants (*fig.* 1) :

— *A Ceilhes* (150 km). — Les ondes n'apparaissent que sur les récepteurs volcaniques et avec une notable avance par rapport aux prévisions des modèles classiques (tables de Jeffreys et d'Hachlach), alors que les Pg sont synchrones (tableau I).

Tableau I.

Temps d'arrivée des ondes.

	Pn.	Pg.	Pg-Pn.
Buse du Folat	Néant	7 h 53′ 25″, 1	-
Dyke des Rives	7 h 53′ 23″,	7 h 53′ 25″, 4	2″, 4
Volcan du col Notre-Dame	7 h 53′ 22″, 7	7 h 53′ 25″, 1	2″, 4

— *A Lodève* (130 km). — L'étude des séismogrammes est moins facile par suite d'un bruit de fond plus important, mais il est à remarquer que, bien que la distance soit moins grande, les Pn sont présentes sur les deux enregistrements.

Position géologique des stations (*fig.* 2). — A Lodève, les stations se trouvent en plein centre de l'axe volcanique et il en est de même pour la station des Rives.

Par contre, les stations de Ceilhes : massif du Folat et col Notre-Dame, toutes deux voisines, sont situées un peu à l'Ouest de l'axe principal.

Interprétation des faits. — *A priori*, on peut songer à trois possibilités sur la structure volcanique :

— l'une est l'hypothèse des poches (A);

— l'autre l'hypothèse du réseau dense (B);

— la troisième celle de la « crête volcanique » (C) (*fig.* 3).

Le fait qu'on reçoive les ondes Pn sur les structures volcaniques nous invite à penser que les ondes se propagent uniquement dans un milieu basaltique à la sortie du Moho. L'émergence de Moho ayant lieu 10 km

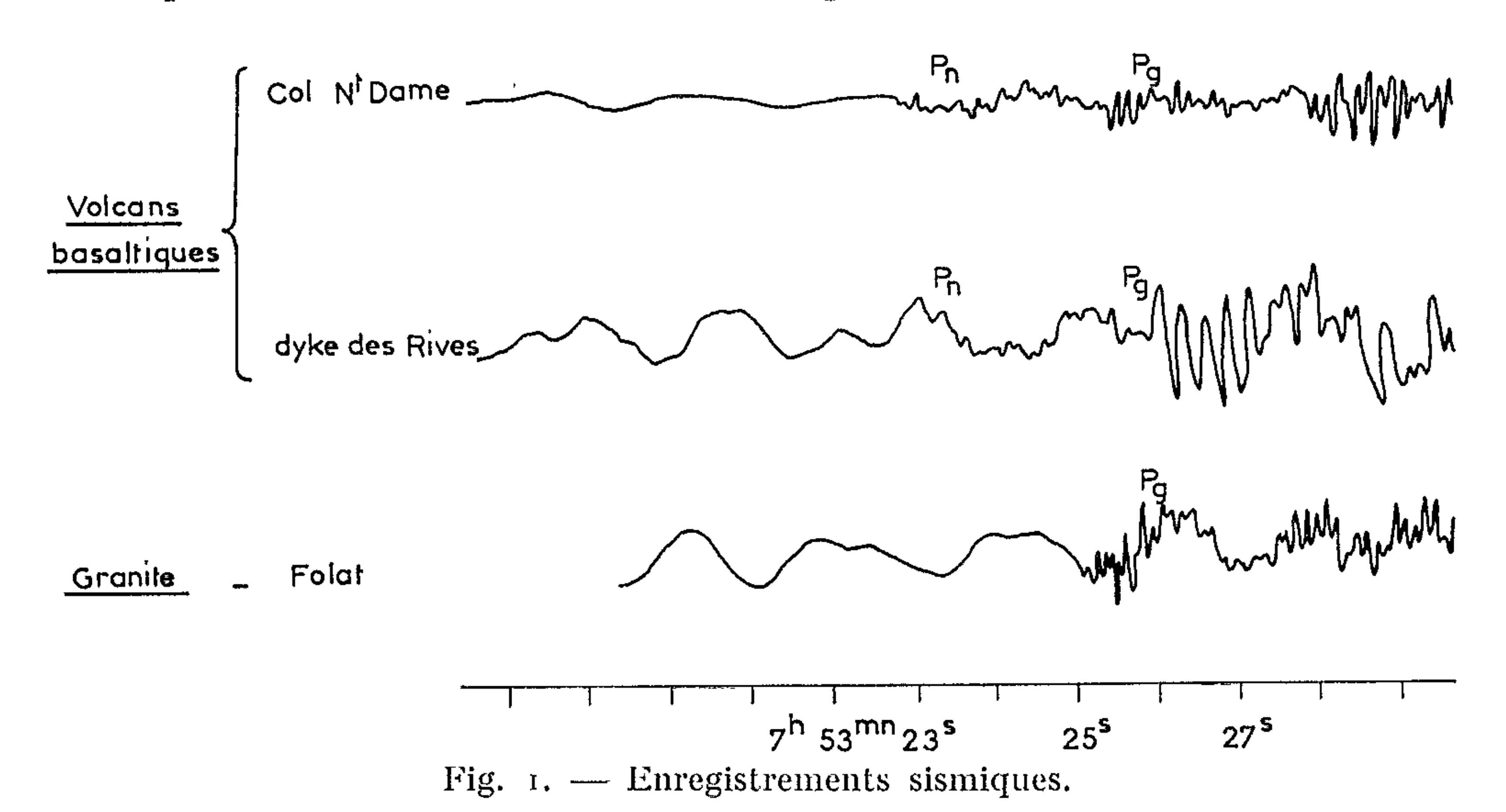


Fig. 1. — Enregistrements sismiques.

environ avant le point de réception, il est raisonnable de penser au modèle (C).

Ceci étant, l'apparition des Pn peut être due, soit à l'absence d'une réfraction habituelle basalte-granite, soit à un effet amplificateur du volcan.

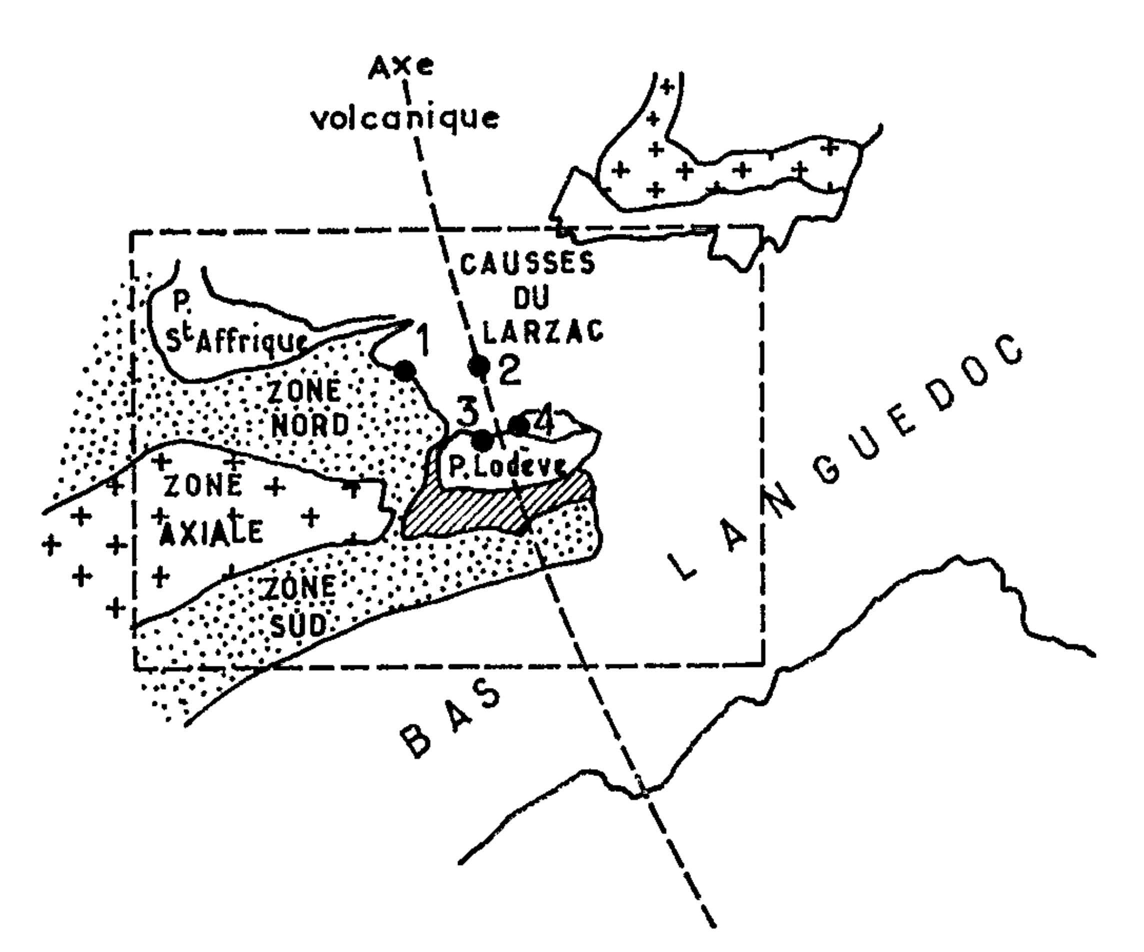


Fig. 2. — Schéma structural de la zone étudiée.
Stations ' 1, Folat et volcan du col Notre-Dame; 2, dyke des Rives; 3, dyke de Bellevue-Château; 4, calcaires géorgiens de Lodève.

A l'appui de la seconde thèse, signalons deux faits : le signal sur la « ligne basaltique » est plus fort qu'ailleurs.

Ceci se vérifie aux dykes des Rives et de Bellevue-Château.

L'avance des Pn par rapport aux prévisions peut être attribué à une remontée assez notable de la discontinuité de Mohorovicic.

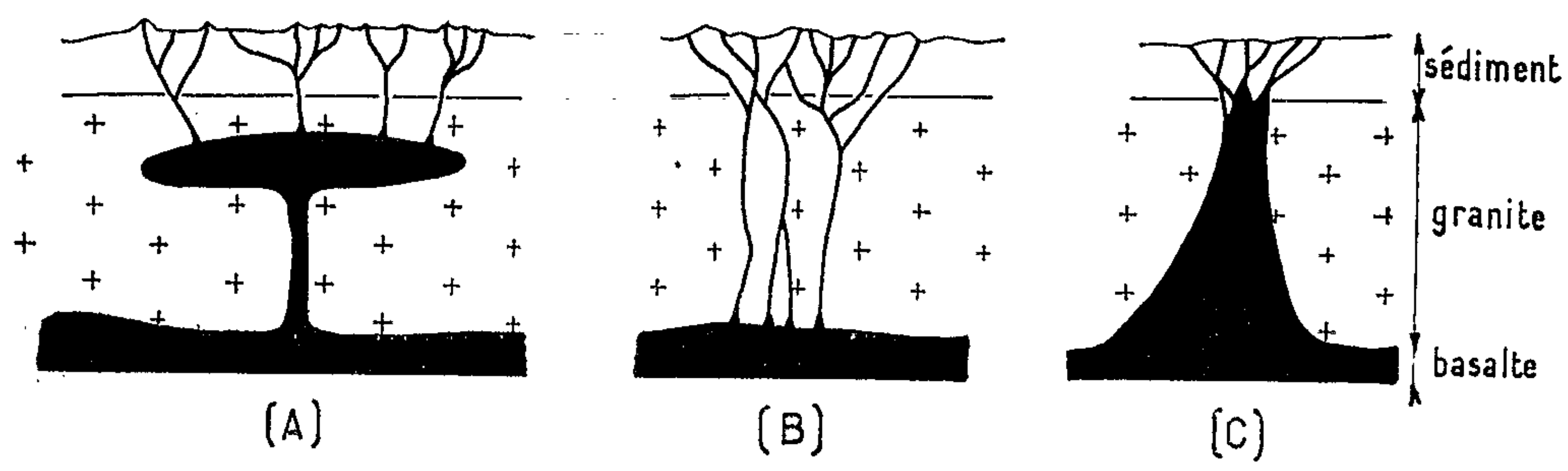


Fig. 3. — Hypothèses envisagées.

Conclusions. — Au point de vue géologique, la série volcanique de l'Escandorgue semble être le témoin d'une grande fracture de la croûte qui serait cimentée de basalte.

On notera que, contrairement à la Limagne, cette fracture n'est pas liée d'une manière apparente à un fait tectonique majeur de la région.

Au point de vue sismique, la réception sur volcan semble être particulièrement favorable à l'enregistrement des Pn pour un tir proche.

Les expériences que nous poursuivons sur divers volcans anciens et actuels nous permettront de dire si cette méthode d'étude séismo-volcanologique est généralisable.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(*Laboratoires de Géologie appliquée, Sorbonne,*
de Géologie générale, Montpellier
et *de Physique de l'École Normale Supérieure.*

EMBRYOGÉNIE VÉGÉTALE. — *Modalités de la floraison et influence de la suppression des fleurs hermaphrodites sur la féminisation des fleurs mâles chez le* Commelina forskalaei *Vahl.* Note (*) de M. **Jacques Miège**, transmise par M. Émile Miège.

La spathe du *C. forskalæi* contient une fleur ♂ isolée sur son pédicelle et un groupe de fleurs portées par un pédoncule commun. Ce groupe de fleurs comprend une fleur ⚥ et deux à trois fleurs à ovaire rudimentaire, non fonctionnel. La suppression de la fleur ⚥ induit la féminisation de ces dernières fleurs, mais non celle de la fleur isolée.

Chez le *C. forskalæi* Vahl. l'inflorescence est protégée par une spathe dont les bords inférieurs sont concrescents. Cette inflorescence comprend : d'une part, une fleur (*a*) dont le pédicelle est articulé sur un pédoncule cylindrique, finement pubescent; d'autre part, trois à quatre fleurs disposées en une cyme unipare et qui sont portées par un axe court et élargi. La fleur (*a*) est longuement exerte au moment de l'épanouissement. Elle possède un androcée composé de trois staminodes et de trois étamines polymorphes, mais ne présente aucun organe femelle, même rudimentaire. Les fleurs (*b*, *c*, *d*, *e*) émergent très peu de la spathe au moment de l'anthèse, ou bien même, demeurent complètement encloses. La fleur (*b*) est ⚥ et comprend, outre l'assortiment staminal de la précédente fleur, un ovaire bien constitué. Les fleurs suivantes sont, en règle générale, mâles, mais on peut y observer un ovaire rudimentaire, non fonctionnel, surmonté d'un style réduit, très court, blanc au lieu d'être bleu violacé.

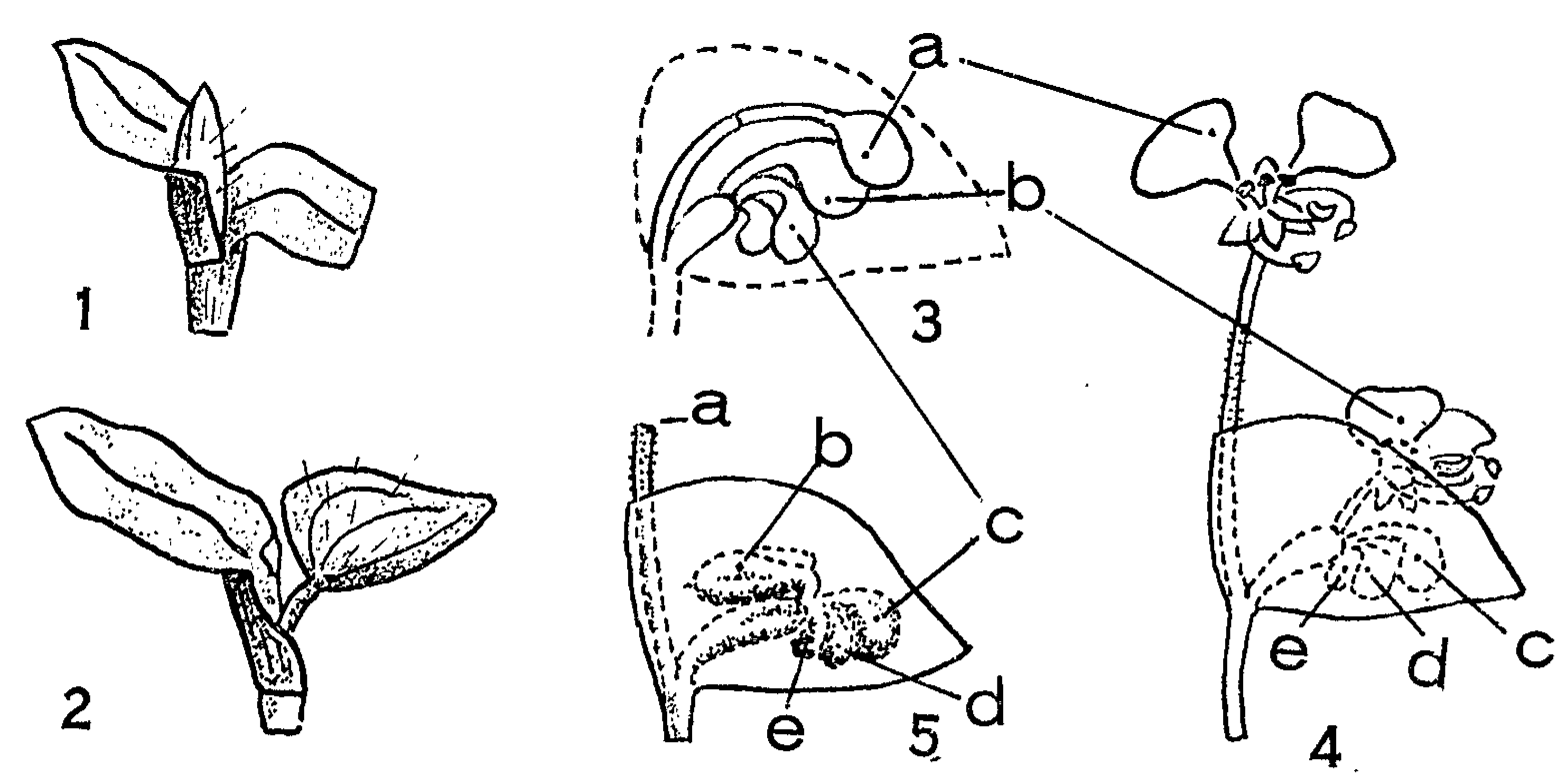
De manière à déterminer à quels stades d'évolution de la spathe les suppressions de fleurs sont effectuées, il nous paraît utile d'indiquer quelles sont, sous le climat de Dakar, les principales étapes de la floraison.

Au moment où la méiose a lieu, la spathe n'est pas visible; elle est encore complètement entourée par la gaine de la feuille axillante. Les boutons floraux sont minuscules et superposés. Puis, la spathe émerge, se dégage de la gaine et s'écarte de la feuille. A l'intérieur, les boutons grandissent rapidement. La veille du jour de l'épanouissement, ils bleuissent et atteignent environ 4 mm de long. Les pédicelles s'allongent, surtout celui de la fleur (*a*), qui se redresse dans le courant de la nuit qui précède la floraison.

Dans plus de 80 % des cas, les fleurs (*a*) et (*b*) s'épanouissent en même temps. Les deux fleurs émergent complètement peu après le lever du soleil (observations de janvier à juin); l'étalement complet des pétales a lieu un peu plus tard, au début de la matinée. Les jours couverts, un certain retard et un ralentissement dans l'ouverture des fleurs s'observent. L'épanouissement dure jusque vers 14 à 15 h. Dès 13 h 30 m, les grands pétales montrent de légers signes de flétrissement. Les divers organes se rapprochent les uns des autres; au-delà de 14 h, les filets des étamines

latérales subissent une torsion et s'enroulent une à deux fois sur eux-mêmes, l'extrémité du style elle-même s'enroule à la façon d'une trompe de papillon au repos. Ensuite, les pétales se referment.

Le pédicelle de la fleur (*a*) demeure toujours érigé, mais s'arque légèrement en arrière au cours du vieillissement. Cette fleur va, dès le lendemain, se détacher au niveau de l'articulation. La fleur (*b*), elle, réintègre la spathe. Quand les conditions sont normales, la fécondation est assurée dans plus de 99 % des cas. L'ovaire alors grossit très rapidement et le pédicelle se recourbe en arrière, s'aplatissant sur le pédoncule inflorescentiel, en un laps de temps très court. Cette torsion en arrière constitue un



1. Spathe émergeant de la gaine foliaire : boutons floraux très petits.
2. Spathe subhorizontale, bien dégagée : boutons floraux encore blancs.
3. Disposition des boutons dans la spathe avant floraison de (*a*) et (*b*).
4. L'inflorescence au moment de l'épanouissement des fleurs (*a*) et (*b*).
5. La fleur (*a*) est tombée, la fleur (*b*) est fécondée, (*c*), (*d*) et (*e*) sont encore à l'état de boutons floraux.

critère de fécondation, qui peut être utilisé dans l'appréciation des conséquences de l'ablation de la fleur ⚥ sur les fleurs suivantes.

La fleur (*c*) s'épanouit, en moyenne, 3 à 4 jours après (*b*). Il semble que, si (*b*) tombe, l'épanouissement de (*c*) se fasse légérement plus tôt. La fleur (*d*) s'ouvre 2 à 3 jours après (*c*). La fleur (*e*) s'observe rarement, et n'arrive, quand elle existe, qu'exceptionnellement à épanouissement.

	Jours d'ouverture des fleurs (*).						Spathes
	0.	1.	2.	3.	4.	5.	examinées.
Jour d'ouverture de (*c*) par rapport à (*b*)...	+	0	3	20	40	4	67
Jour d'ouverture de (*d*) par rapport à (*c*)...	+	0	0	33	–	–	33

(*) Jour d'ouverture de la fleur (*b*) ou de la fleur (*c*).

Le rôle des fleurs (*c*), (*d*) ou (*e*), normalement femelles stériles, semble être de suppléer aux défaillances possibles ou aux accidents survenant

à la fleur (*b*), hermaphrodite et fertile. En effectuant des suppressions de fleurs, ce rôle de remplacement est mis en évidence.

L'ablation des fleurs (*b*), (*c*), (*d*), à l'exclusion de la fleur (*a*), n'affecte en rien la sexualité de cette fleur, même si l'opération est effectuée plusieurs jours avant l'épanouissement, quand les boutons sont encore blancs et ne dépassent pas 1 mm à 1,5 mm. La fleur (*a*), dans ces conditions, demeure strictement mâle.

La suppression des fleurs (*a*) et (*b*) induit, par contre, la féminisation de la fleur (*c*). Dans les conditions normales, (*c*) est fertile dans 4,84 % des cas et stérile dans 95,16 % (observations faites sur 165 spathes). La suppression de la fleur (*b*), même tardive, mais avant que la fécondation ait eu lieu, provoque la féminisation de la fleur (*c*). Il existe une corrélation compensatrice qui joue également à l'égard de (*d*) quand (*b*) et (*c*) sont détruites. Le pourcentage de graines obtenu après suppression de (*b*), varie avec le stade auquel est effectuée l'ablation :

Spathe très jeune, dressée, encore engainée au moins au 1/3 (25 spathes opérées)...	24,00 %
Spathe plus âgée, dégagée, boutons floraux (*a*) et (*b*) blancs (34 spathes opérées)...	82,35 »
Spathe dont les boutons floraux (*a*) et (*b*) sont bleus (50 spathes opérées)........	84,00 »
Fleurs (*a*) et (*b*) épanouies (16 spathes opérées)...........................	87,50 »
(*b*) déjà fécondée (de la veille) (17 spathes opérées)......................	11,76 »
(*b*) fécondée au moins de l'avant-veille (18 spathes opérées)................	0,00 »

L'efficacité du traitement est très nette puisque, en considérant l'ensemble des spathes opérées avant fécondation (125 spathes), le taux de fertilité passe de 5 à 72 %.

Étant donné l'inefficacité de l'opération quand il s'agit de (*a*), qui ne possède pas de rudiment d'ovaire, et les conditions dans lesquelles s'effectue le développement de (*c*) et éventuellement de (*d*), il semble que la nouaison de la fleur (*c*) soit due, plutôt qu'à une action hormonale, à un simple détournement de produits trophiques en faveur de la fleur (*c*). Il s'agit là d'une hypothèse à vérifier.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(*Laboratoire de Botanique et de Biologie végétale, Faculté des Sciences, Dakar.*)

MORPHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Le maintien en survie* in vitro *du méristème terminal chez le* Castanea sativa. Note (*) de Mme **Madeleine Codaccioni**, présentée par M. Lucien Plantefol.

Chez les espèces sympodiales telles que le *Castanea sativa*, chaque méristème fonctionne seulement le temps de produire une pousse annuelle, c'est-à-dire deux ans : la première année se constitue un bourgeon qui, la deuxième année, produit une pousse feuillée. Avant l'hiver qui suit, l'extrémité de la jeune pousse tombe avec le méristème terminal qu'elle contient. La survie *in vitro* de ce méristème est possible grâce à des techniques appropriées.

Les expériences décrites ont été faites sur des jeunes plants obtenus par germination aseptique dans des tubes de gros calibre contenant un milieu nutritif simple ([1]). En deux ou trois mois on obtient des plants porteurs de cinq à six feuilles. A leur extrémité se trouve un petit bourgeon formé par deux ou trois jeunes feuilles au limbe peu développé qui entourent le méristème apical. Au quatrième mois de culture ce petit bourgeon tombe et la croissance ultérieure sera assurée par le bourgeon subterminal. Dans la nature également l'extrémité apicale des plants tombe avant l'hiver avec le méristème qu'elle contient. Serait-il possible de prolonger la vie de ce méristème et dans quelles conditions ?

1. *Le rôle des bourgeons axillaires subterminaux.* — En culture non aseptique j'ai déjà pu obtenir la survie de méristème apical en supprimant un ou deux bourgeons subterminaux au moins une semaine avant la chute du bourgeon terminal ([2]). Cette survie est constamment accompagnée d'une reprise de croissance et de la production d'une pousse annuelle de trois à cinq feuilles. L'expérience peut être renouvelée chaque fois que le bourgeon terminal marque un temps d'arrêt. La croissance se trouve ainsi prolongée de façon importante, mais au printemps suivant, même si la chute du bourgeon terminal a pu être encore évitée, c'est toujours un bourgeon axillaire qui produit une pousse. La croissance monopodiale ne peut être imposée de cette façon.

2. *L'influence de la nutrition.* — La valeur nutritive du milieu a une influence importante sur la chute du bourgeon terminal. Ainsi lorsque le semis est fait sur simple milieu gélosé, les jeunes plants ne forment que trois à quatre feuilles et leur bourgeon terminal tombe environ un mois avant celui des plants ayant germé sur milieu gélosé nutritif (Knop 1/2, 2 % glucose).

Le repiquage ([3]) d'un plant avant la chute de son bourgeon sur un milieu nutritif neuf provoque une reprise d'activité du méristème apical qui produit trois ou quatre feuilles supplémentaires. Le repiquage peut être fait plusieurs fois, provoquant plusieurs reprises d'activité (*fig.* 1).

Le mode de croissance prolongée obtenu alors se rapproche de celui des rejets qui, eux aussi, bénéficient d'une nutrition abondante.

Malheureusement, la survie du méristème apical ne peut être obtenue indéfiniment par cette méthode. C'est toujours un bourgeon axillaire qui produit la pousse du printemps suivant.

N'ayant ainsi pu obtenir la survie indéfinie du méristème apical, *ni* par la suppression de bourgeons subterminaux, *ni* par une action trophique, j'ai tenté de séparer ce méristème de la pousse qu'il a formée et de le cultiver seul.

3. *La culture du bourgeon terminal isolé.* — A partir du troisième mois qui suit le semis — c'est-à-dire un mois environ avant la chute des bourgeons terminaux sur les plants témoins — j'ai prélevé les extrémités apicales de certains plants et je les ai ensemencées seules. La reprise de ces explantats a nécessité la présence d'auxine dans le milieu (10^{-7} acide indol-acétique) [4].

Sur la portion radiculaire du bourgeon prélevé, il se forme au bout de trois semaines un cal important (*fig.* 2). Pendant ce temps le bourgeon est au repos, il débourre après la formation du cal et produit une pousse de quatre à cinq feuilles.

Des repiquages successifs de cette pousse sur des milieux nutritifs neufs permettent d'éviter la chute de son bourgeon terminal et c'est ainsi que j'ai pu obtenir la formation de plus de 30 feuilles par un méristème qui dans la nature avait arrêté son fonctionnement et serait mort depuis un an (*fig.* 3).

La reprise d'activité du méristème apical a été observée au cours des premiers prélèvements et jusqu'à ceux effectués une semaine avant la chute des bourgeons témoins. Au-delà, les bourgeons prélevés ne forment plus de cal, ne reprennent plus et pourtant leur méristème n'est pas mort.

4. *La culture du méristème apical isolé.* — Le méristème apical contenu dans le bourgeon peu avant sa chute et même quelques heures après, est encore viable. En effet j'ai pu, par dissection du bourgeon, prélever le méristème apical seul et le mettre en culture. Les prélèvements sont

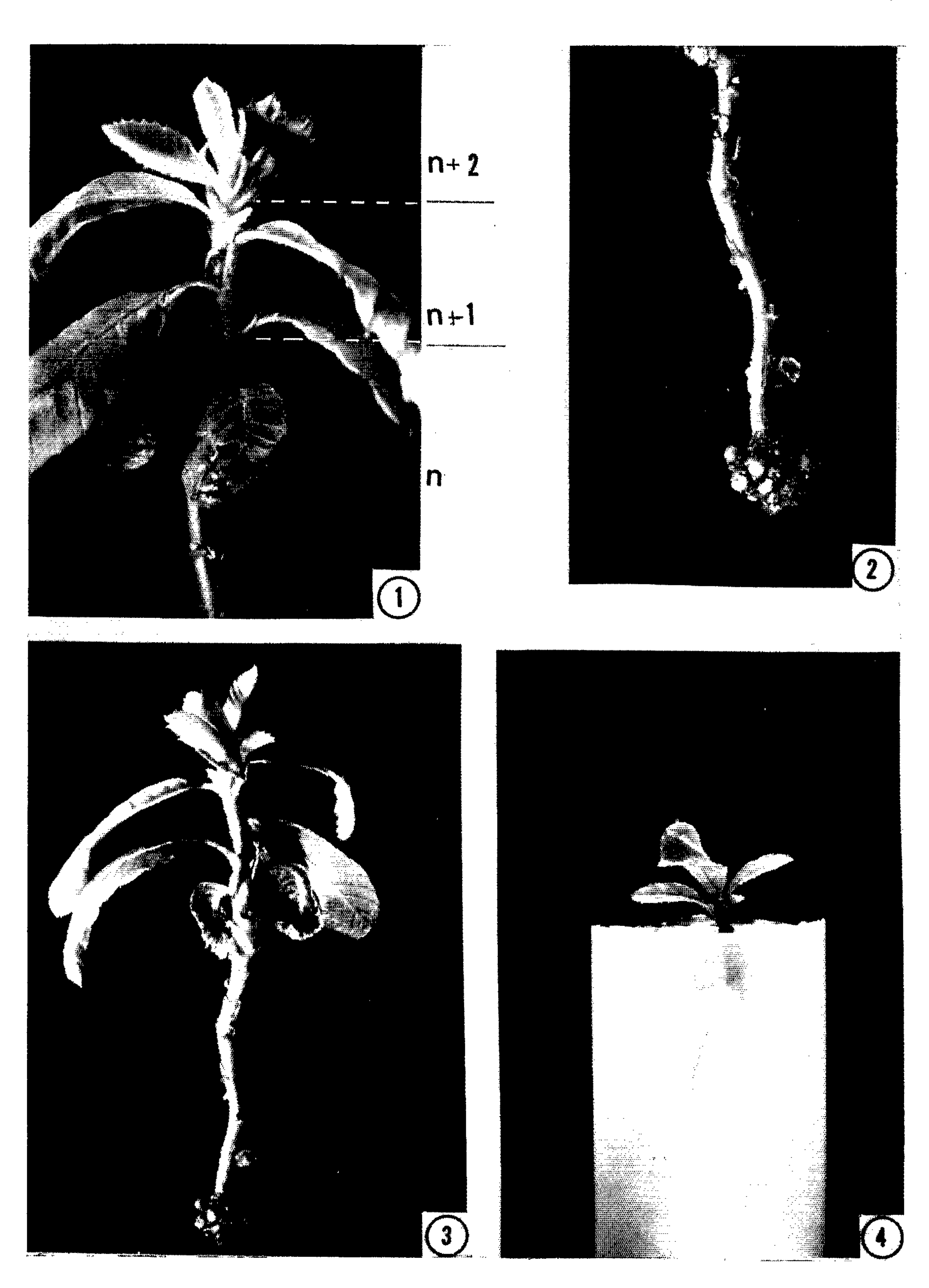
EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Pousse obtenue par repiquages successifs sur milieux nutritifs neufs. Chaque reprise de croissance produit une pousse nouvelle $n + 1$ prolongeant la précédente n. Les pousses n, $n + 1$, $n + 2$ sont visibles ($G \times 2$).

Fig. 2. — Extrémité radiculaire d'une pousse obtenue par ensemencement d'un bourgeon terminal prélevé 15 jours avant la chute des bourgeons témoins. La formation de ce cal nécessite la présence d'auxine et permet la reprise sans qu'il apparaisse de racine ($G \times 2$).

Fig. 3. — Six repiquages successifs à deux mois d'intervalle sur milieu nutritif neuf ont permis d'obtenir le fonctionnement continu du même méristème terminal et la production d'une trentaine de feuilles ($G \times 4/3$).

Fig. 4. — Pousse produite par le méristème apical d'un bourgeon terminal au moment de sa chute. Notez la formation de racines ($G \times 4/3$).


n+2
n+1
n
1
2
3
4

petits (de l'ordre de 500 μ) et fragiles. Il se forme rarement un cal, l'*enracinement direct* nécessite la présence d'auxine et se fait en six semaines environ. Le développement est plus lent que précédemment; il semble favorisé par la vitamine B_1 (10^{-8}). Trois mois après la mise en culture le méristème a produit une pousse de trois à cinq feuilles (*fig.* 4).

Toutes les pousses ainsi obtenues soit à partir d'un bourgeon entier, soit à partir du méristème seul, arrêtent leur développement dans l'année qui suit leur prélèvement. Mais le méristème contenu dans le bourgeon terminal caduc peut à nouveau être mis en culture et c'est ainsi que je maintiens en fonctionnement *in vitro* des méristèmes qui dans la nature seraient morts depuis deux ans.

En conclusion, les repiquages successifs sur milieux nutritifs neufs, ou la suppression de bourgeons axillaires, ne peuvent assurer une survie durable du méristème apical. Seule la mise en culture isolée du bourgeon terminal ou de son méristème peut assurer une survie indéfinie.

Quelle que soit la technique employée, la survie plus ou moins prolongée et durable du méristème terminal est toujours accompagnée de la production d'une nouvelle pousse feuillée; jamais il ne se forme de bourgeon terminal écailleux capable de passer l'hiver à l'état de repos avant de donner une pousse printanière. Le fonctionnement des espèces monopodiales n'a pu être reproduit.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) Knop 1/2, glucose 2 %.

(2) *Rev. Cyt.*, 25, n°s 1 et 2, 1962, p. 115-116.

(3) Le milieu de culture employé doit être liquide; le jeune plant est soutenu par un papier filtre suivant la technique de Heller, de façon à pouvoir être repiqué sans que soit lésé son système radiculaire.

(4) L'adjonction d'acide indol-acétique au milieu est nécessaire à la formation du cal, donc à la survie, mais c'est un élément auxinique pouvant avoir une action sur le fonctionnement du méristème apical. C'est pourquoi j'ai réduit au minimum la durée du séjour dans le milieu auxinique en repiquant dans un milieu simple nutritif dès la formation du cal.

(*Laboratoire de Botanique de la Sorbonne,*
1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Conditions optimales d'activité auxines-oxydasique d'extraits de racines du* Lens. Note (*) de MM. **Paul-Émile Pilet** et **Thomas Gaspar** (1), présentée par M. Raoul Combes.

Les racines du *Lens culinaris* Med. fournissent un matériel de choix pour l'étude des auxines-oxydases et du métabolisme de l'auxine en général (2). En vue d'aborder l'étude de l'action de certains effecteurs naturels dans le catabolisme de l'acide β-indolylacétique (ABIA), il nous a paru essentiel de rechercher, pour un milieu donné, la concentration optimale de l'extrait de ces racines comme source d'enzyme. C'est le but de cette Note.

La culture du *Lens*, la préparation des extraits et l'analyse colorimétrique de leur activité ont été décrites ailleurs [(3), (4), (5)].

Les graines sont placées sur papier filtre et eau distillée dans une étuve obscure à 25°C. 48 h après, les racines qui ont 18 mm sont choisies. Sous lumière verte, des pointes de 12 mm sont prélevées puis broyées en présence de tampon-phosphate de pH 6,1 (température : — 6 à + 2°C). L'extrait est centrifugé (8 000 t/mn) à la même température, puis décanté; le culot est resuspendu dans les eaux de rinçage puis recentrifugé. On a finalement un volume donné d'extrait de concentration (poids frais de racines) connue. Une partie aliquote est amenée à 10 ml avec 2 ml d'ABIA à 50 µg/ml et du tampon : c'est la solution active. L'ABIA restant après des temps d'incubation déterminés (à 25°C) est mesurée colorimétriquement au photocolorimètre de Klett-Summerson (5 350 Å) en présence de réactif de Salkowski (3 ml $FeCl_3.6\,H_2O$, 1,5 M; 60 ml H_2SO_4, 1,84; 100 ml H_2O distillée).

Nous avons relevé (après 30, 60, 120 et 180 mn) l'activité auxines-oxydasique de solutions actives d'extraits contenant 0,125, 0,500, 1,000 et 2,000 g de racines (poids frais) dans 50 ml, en présence de 500 µg d'ABIA.

Cette activité est exprimée ainsi :

A. par la quantité d'ABIA détruit dans les 50 ml de solution active (*fig.* A);

B. par la quantité d'ABIA détruit pour 100 mg de poids frais du *Lens* (*fig.* B).

Ces résultats montrent que :

Mode A. — Quelle que soit la période d'incubation, le maximum d'activité est observé dans la solution où la concentration de l'extrait (2 g) est la plus élevée.

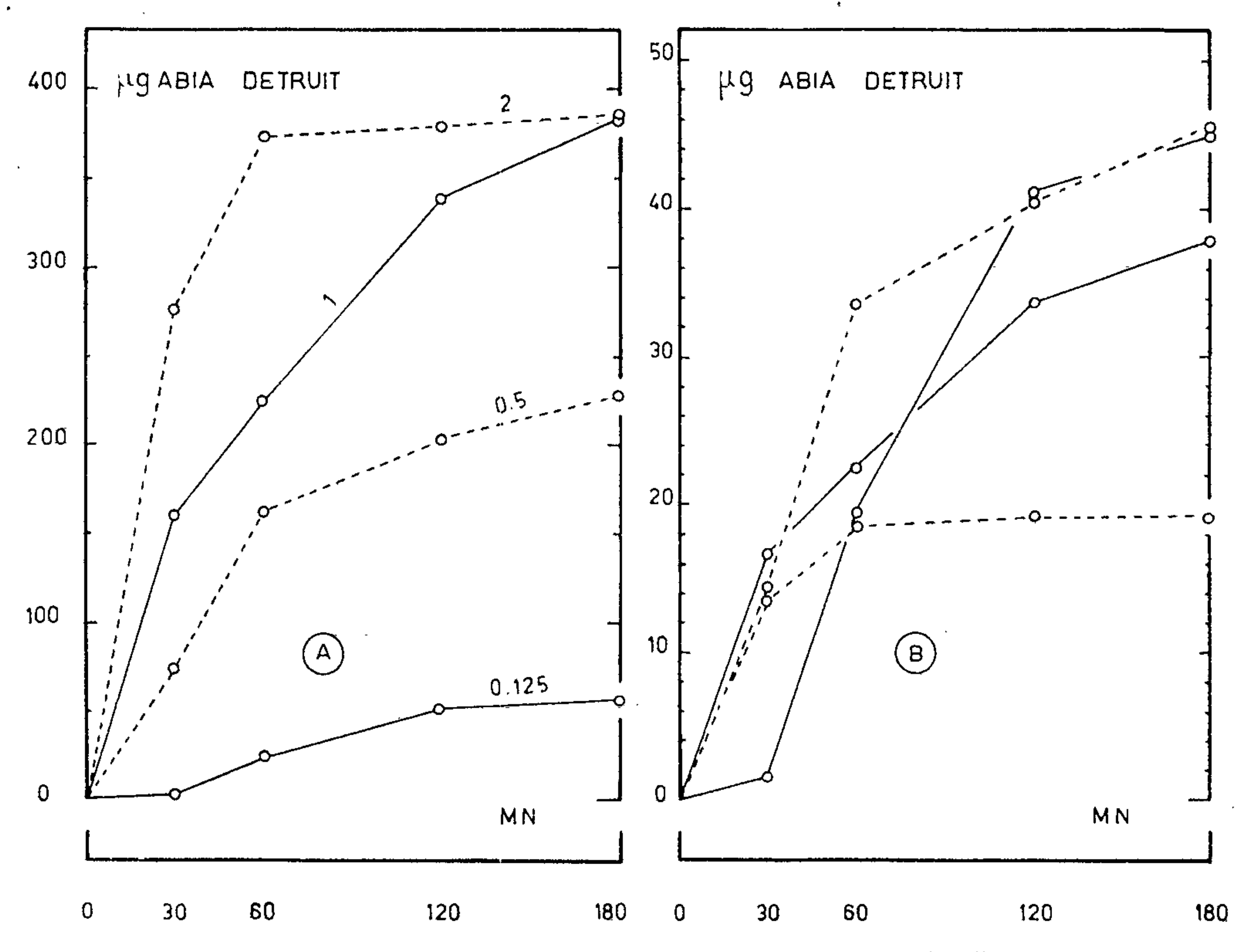
La quantité d'ABIA détruit n'est pas proportionnelle à la quantité de poids frais de *Lens*.

Mode B. — Après 120 et 180 mn d'incubation, l'activité maximale est relevée pour les solutions où les quantités de poids frais sont les plus faibles (0,125 à 0,500 g).

Ces résultats nous suggèrent les remarques suivantes :

1° La comparaison de l'activité de plusieurs solutions de concentrations différentes, mesurée après un seul temps d'incubation, peut n'avoir aucune signification : les solutions à faible concentration de poids frais (ici 0,125 g, par exemple) nécessitent une période d'induction plus ou moins longue avant de manifester leur activité maximale (6).

2° En présence d'une quantité de substrat déterminée, dans un volume donné, l'activité ne va pas toujours croissant et proportionnellement (*fig.* A)



Activité auxines-oxydasique d'extraits de racines du *Lens*. exprimée en ABIA détruit (µg).
A : pour 50 ml de solution active;
B : pour 100 mg de poids frais du *Lens*.
Teneur initiale en ABIA : 10 µg/ml de solution active. Le temps d'incubation enzymatique (MN : en minutes) varie de 0 à 180. La concentration de l'extrait actif est choisie entre 0 et 2 g de poids frais pour 50 ml de solution active.

avec la quantité de poids frais du matériel : le substrat peut devenir facteur limitant (7), les produits de dégradation de l'ABIA seraient des inhibiteurs de la réaction [(8), (9), (10)] et il y a certainement des interactions entre effecteurs positifs (accélérateurs) et négatifs (inhibiteurs) de l'extrait lui-même.

3° Dans les mêmes conditions, la figure B nous renseigne sur l'extrait le plus *productif* : ce n'est pas celui qui correspond à la plus grande quantité de poids frais.

Ces conclusions sont à prendre en considération avant toute étude de l'action de substances étrangères sur l'activité d'extraits enzymatiques. Les buts poursuivis décideront des concentrations d'extraits et des temps d'incubation à choisir.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) Aspirant du F. N. R. S., Laboratoire du Phytotron, 3, rue Fusch, Liège (Belgique).

(2) P. E. PILET, *Les phytohormones de croissance*, Masson, Paris, 1961.

(3) P. E. PILET, *Rev. gén. Bot.*, 64, 1957, p. 106.

(4) P. E. PILET et G. COLLET, *Méthode d'analyse du catabolisme auxinique*, Ch. Zwahlen, Lausanne, 1962.

(5) P. E. PILET et TH. GASPAR, *Physiol. Plant.*, 1963 (sous presse).

(6) P. E. PILET, *Physiol. Plant.*, 14, 1961, p. 787.

(7) Y. W. TANG et J. BONNER, *Biochem. Arch.*, 13, 1947, p. 11.

(8) M. H. VAN RAALTE, *Ann. Bogorienses*, 1, 1954, p. 167.

(9) P. E. PILET, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1896.

(10) P. E. PILET, J. BONHOTE et M. BAILLOD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2098.

(*Laboratoire de Physiologie végétale de l'Université de Lausanne.*)

ZOOLOGIE. — *Évolution des asymétries chez les Nématodes Héligmosomatidés.* Note (*) de M. **Alain G. Chabaud** et M[lle] **Marie-Claude Durette**, transmise par M. Pierre P. Grassé.

Les asymétries rencontrées chez les Héligmosomatidés obéissent à un certain nombre de règles que nous cherchons à formuler. Ces règles sont adaptées, d'une part, à l'acquisition d'un corps de forme globuleuse, d'autre part, à l'acquisition d'un appareil fixant le Ver dans son hôte. Il existe des gradients d'évolution qui coïncident avec les zones les plus fonctionnelles de la surface du corps.

La famille des *Heligmosomatidæ* constitue le rameau le plus évolué des Strongles intestinaux. Tous les intermédiaires existent entre les formes à symétrie normale à peine perturbée, et des formes telles qu'*Heligmosomum costellatum* Duj. où Desportes ([1]) décrit « un nouveau plan de symétrie, latéral, perpendiculaire au plan de symétrie anatomiquement normal ». Différentes structures sont asymétriques, mais leurs évolutions semblent liées à des règles constantes :

1. Chez la plupart des espèces des arêtes cuticulaires naissent derrière la vésicule céphalique et s'étendent longitudinalement plus ou moins loin en arrière. Sur une coupe transversale, ces arêtes forment des épines qui sont donc perpendiculaires à la paroi. Mais habituellement, les arêtes sont tordues sur elles-mêmes, si bien que sur coupe transversale, elles apparaissent comme des crochets parfois faibles, parfois robustement courbés. La pointe des crochets est dirigée de la droite vers la gauche.

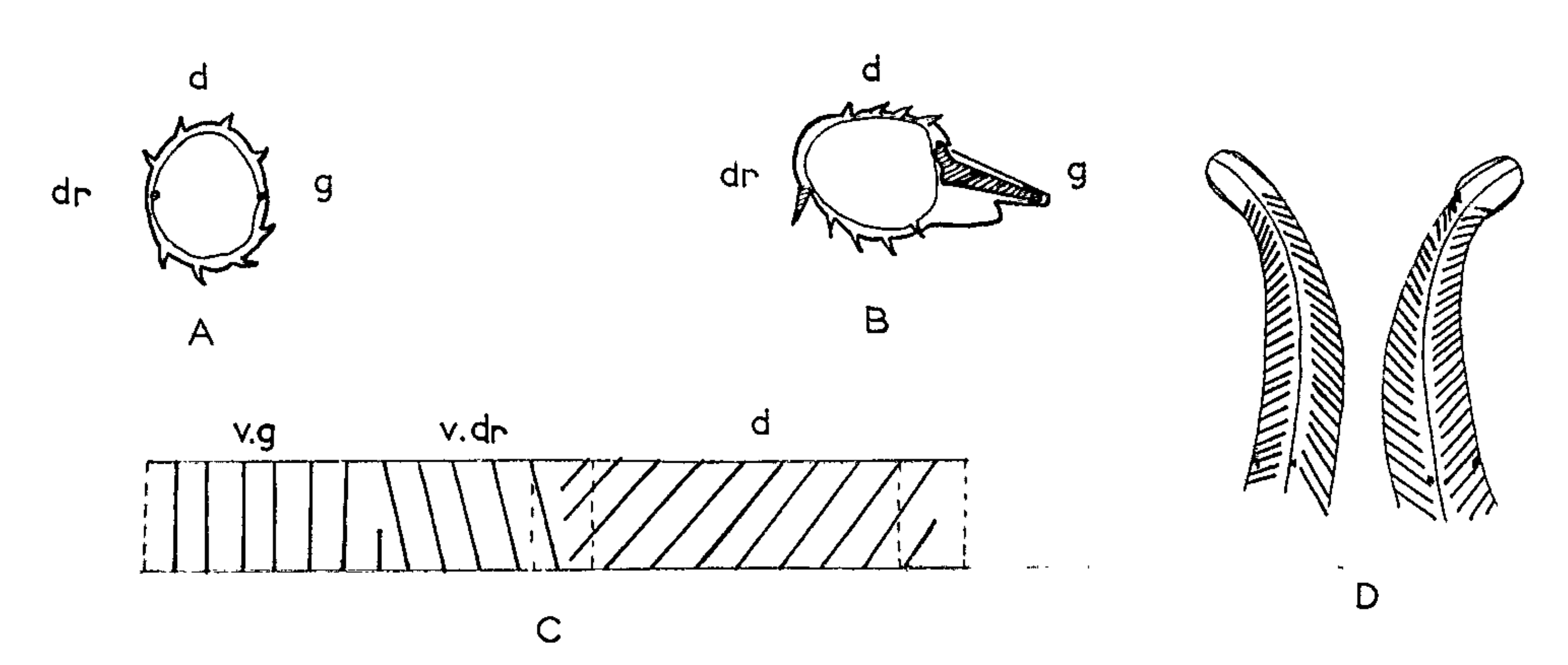
2. Les arêtes elles-mêmes, d'abord longitudinales, tendent à naître sur la ligne latérale gauche et à suivre un trajet oblique en arrière et à droite. Il s'agit là d'un phénomène progressif, paraissant obéir à des gradients d'évolution tels que : Antérieur > Postérieur. Droite > Gauche. Dos > Ventre. Par exemple : *Heligmosomum desportesi* Chabaud et Rausch a des arêtes obliques en avant qui deviennent longitudinales en arrière (Ant. > Post.); *H. yamagutii* Chabaud et Rausch a des arêtes longitudinales sur la zone ventrale gauche, obliques sur la zone ventrale droite, très obliques sur la zone dorsale (Dos > Ventre, Droite > Gauche).

3. Le corps est primitivement cylindrique. Il apparaît souvent une hypertrophie de la zone ventrale gauche. L'aile latérale, les arêtes ou la cuticule elle-même s'épaississent et deviennent vésiculeuses dans cette région.

4. L'extrémité postérieure du corps subit chez certaines espèces une torsion d'environ 90° vers la droite. La bourse caudale du mâle enfin devient fréquemment asymétrique par hypertrophie du lobe latéral gauche.

Ces règles s'interprètent aisément lorsqu'on sait que les Héligmosomes vivent le corps enroulé en spirale, l'extrémité antérieure enfoncée profondément dans la muqueuse de l'hôte. Dans tous les cas observés, cet enroulement est senestre et s'effectue le long de la ligne ventrale. Les phénomènes d'asymétrie paraissent alors liés à deux processus évolutifs simultanés, que nous devons séparer pour la commodité de l'exposé.

A. *Acquisition d'un appareil de fixation.* — 1° Étant donné le mode de torsion du Ver, la face droite devient antérieure. Les crochets orientés de la droite vers la gauche, donc, fonctionnellement, d'avant en arrière, permettent la progression du Ver et interdisent son retour en arrière.



A. Coupe transversale de *Longistriata yamashitai*. La pointe des crochets est orientée vers la gauche.

B. Coupe transversale de *Longistriata chabaudi*. Hypertrophie de l'aile latérale gauche et de la cuticule ventrale.

C. Bande cuticulaire transversale d'*Heligmosomum yamagutii* mise à plat. Dos : arêtes très obliques, spécialisées. Ventre-droit : arêtes moins obliques. Ventre-gauche : arêtes longitudinales, primitives.

D. Extrémité antérieure d'*Heligmosomum costellatum*. Vues latérales droites (d.) et gauche (g.) (d'après Desportes). Une nouvelle symétrie est réalisée.

2° Pour que l'action de ces crochets soit efficace, l'arête elle-même doit être perpendiculaire à l'axe de progression. L'obliquité des arêtes en arrière et à droite correspond précisément à cette orientation.

Les zones externes de la spire qui entrent en contact avec la muqueuse au cours de la progression du Nématode sont les zones antérieures, droites et dorsales. Ces « zones fonctionnelles » coïncident exactement avec les gradients d'évolution : Ant. > Post, Droite > Gauche, Dos > Ventre.

B. *Évolution vers une morphologie globuleuse.* — 3° Sous l'action du parasitisme, le corps de très nombreux organismes tend à devenir globuleux. Ici, l'hypertrophie des faces ventrale et gauche tend à combler l'espace vide se trouvant au centre de la spire.

4° La face latérale gauche étant fonctionnellement postérieure se trouve externe sur le dernier tour de spire. La torsion du corps de 90° vers la droite va placer la vulve ou le cloaque vers l'avant, donc à l'abri de l'extérieur. En même temps, la torsion du corps place la face anatomiquement gauche à l'intérieur de la spire. L'hypertrophie du lobe latéral gauche de la bourse caudale va donc obturer l'extrémité postérieure du canal constitué par la lumière de la spire.

(*) Séance du 7 octobre 1963.
(¹) C. Desportes, *Ann. Parasit.*, 29, 1943, p. 160.

(Muséum national d'Histoire naturelle, Laboratoire de Zoologie, Vers, rue de Buffon, Paris.)

CYTOLOGIE. — *Induction de fibromes sous-cutanés chez le Hamster doré par inoculation d'extraits acellulaires de papillomes bovins.* Note (*) de MM. **Jean-Charles Friedmann**, **Jean-Paul Lévy**, Mlle **Jacqueline Lasneret**, MM. **Marc Thomas**, **Michel Boiron** et **Jean Bernard**, transmise par M. Léon Binet.

Des hamsters dorés inoculés à la naissance par scarification avec des extraits de papillomes bovins riches en particules virales sont atteints deux à quatre mois plus tard de fibromatose sous-cutanée apparaissant au point d'inoculation.

La transmission du papillome bovin par matériel acellulaire a été réalisée chez le Veau dès 1920 ([1]). Plus récemment, Olson et ses collaborateurs ont obtenu avec le même matériel des tumeurs vésicales chez le Veau ([2]), et des sarcomes sous-cutanés chez le Cheval ([3]). La possibilité de transmission accidentelle à l'Homme a été rapportée ([4]).

Nous avons pu vérifier que le pouvoir oncogène des extraits acellulaires de papillome bovin s'étendait également au Hamster.

Matériel et méthodes. — Les extraits acellulaires ont été préparés à partir de trois papillomes provenant de veaux différents et conservés quelques jours à — 70° avant l'extraction. La technique d'extraction a déjà été décrite ([5]). Le culot final est remis en suspension dans le PBS à raison de 1 ml de PBS pour 4 g de tumeur employée. Tous les extraits ont été examinés au microscope électronique après coloration négative par l'acide phosphotungstique et se sont révélés riches en particules de type viral, déjà décrites dans un travail antérieur ([6]). Les extraits sont conservés à — 70°.

Quarante-six hamsters dorés âgés de 2 jours ont été inoculés de 1 à 21 jours après la préparation des extraits. L'inoculation a été faite dans la région interscapulaire par scarification au vaccinostyle de 3 à 5 mm environ dans une goutte de l'extrait. Deux séries témoins ont été constituées : l'une comprend 31 animaux inoculés de la même façon et au même âge avec des extraits préparés selon la même méthode, à partir de peau provenant de veaux indemnes de papillomatose. L'autre est formée de 60 animaux non inoculés.

Résultats. — Seize animaux inoculés avec des extraits de papillomes, 14 animaux inoculés avec des extraits de peau saine et 42 animaux non inoculés survivaient à l'âge de deux mois. Après huit mois d'observation aucune lésion n'est apparue dans les deux groupes témoins. Par contre, 15 des 16 hamsters inoculés avec les extraits de papillomes ont développé des tumeurs au point d'inoculation.

Ces tumeurs ont été observées en moyenne au 100e jour (64 à 165), elles sont de deux types :

a. Les unes (*fig.* 1) sont multiples (six cas). Elles se présentent comme une zone dermique indurée et dépilée, parsemée de nodosités de quelques millimètres de diamètre.

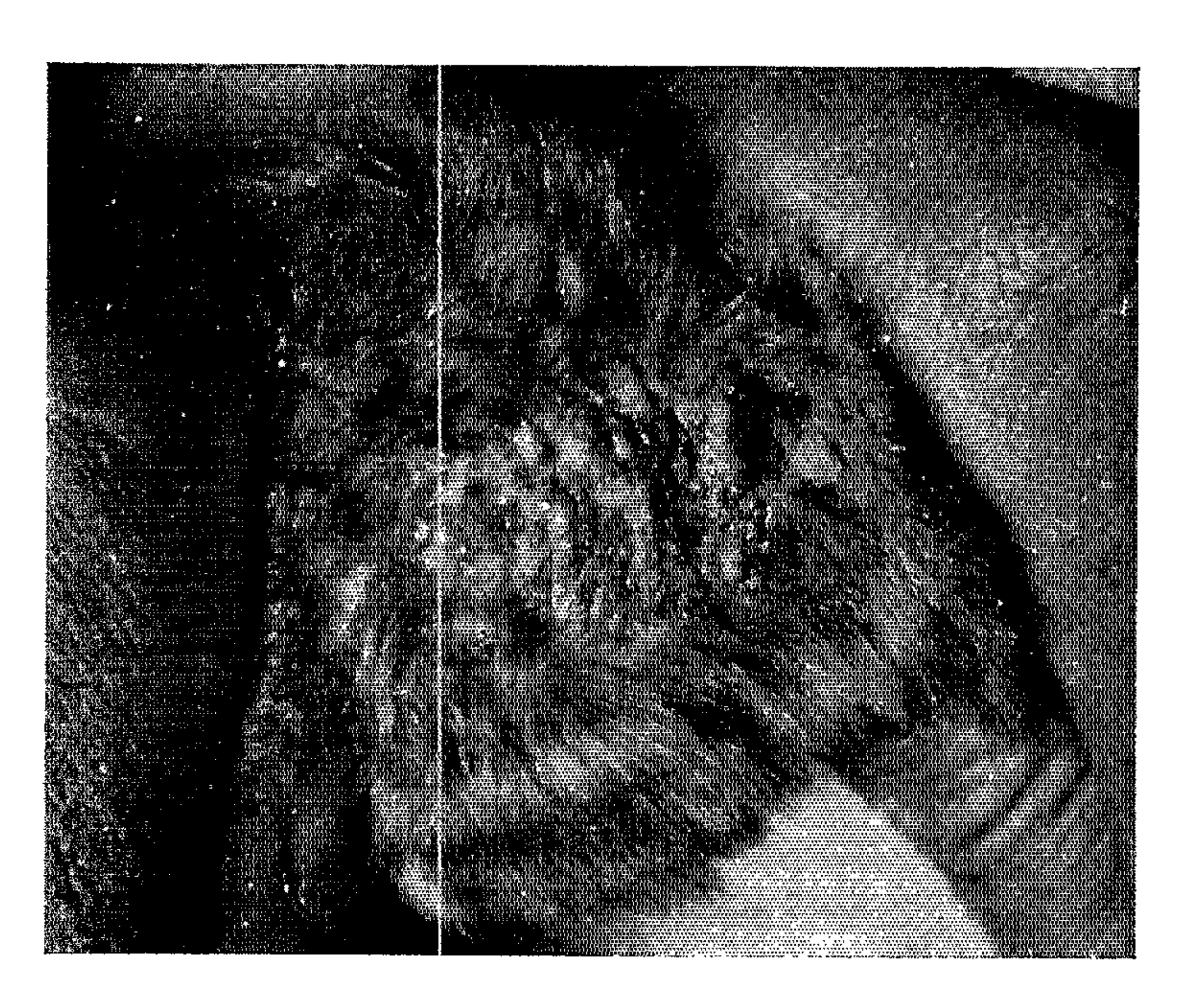


Fig. 1. — Nodosités dermiques dans une zone spontanément dépilée.

b. Les autres (*fig.* 2) sont uniques (quatre cas) formées d'un nodule blanchâtre très dur, arrondi, bien limité augmentant progressivement de volume pour atteindre jusqu'à 1 cm de diamètre.

c. Dans cinq cas les deux aspects sont associés.

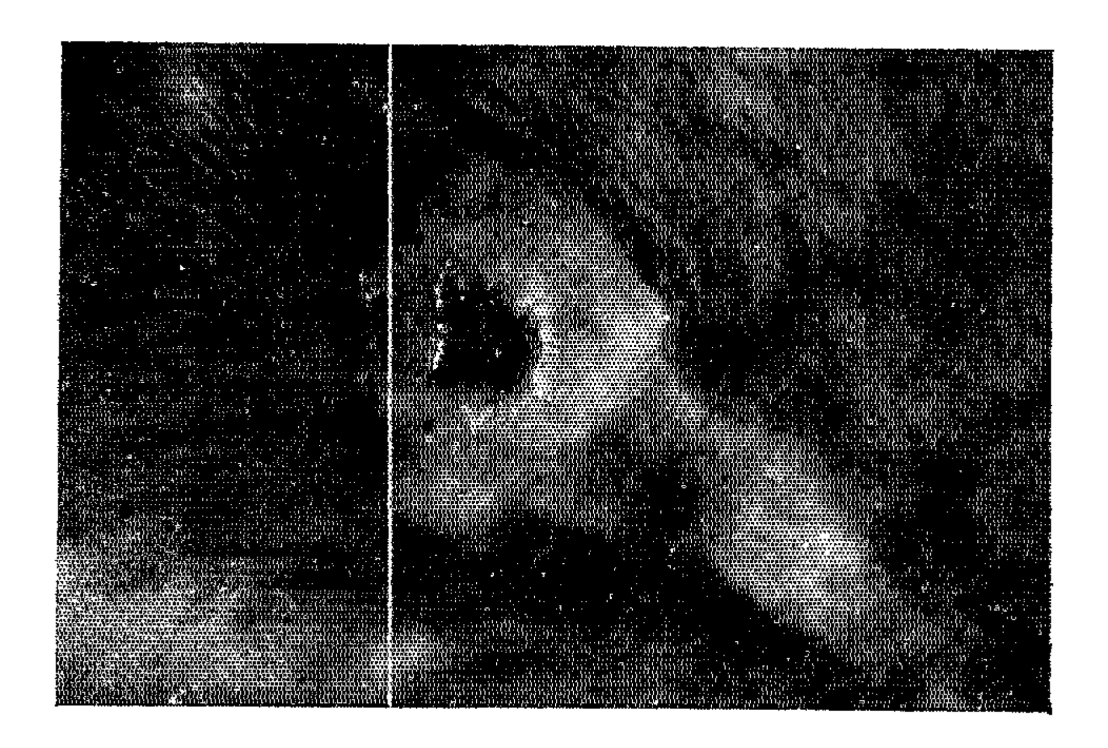


Fig. 2. — Nodule unique, partiellement nécrosé en surface.

Toutes ces formations tumorales restent mobiles et n'adhèrent pas au plan profond. Après trois à six mois d'observation aucune des tumeurs n'a régressé, quatre sont stationnaires depuis plusieurs semaines, trois continuent à évoluer lentement sans signe apparent de malignité. Huit animaux ont été sacrifiés à différents stades.

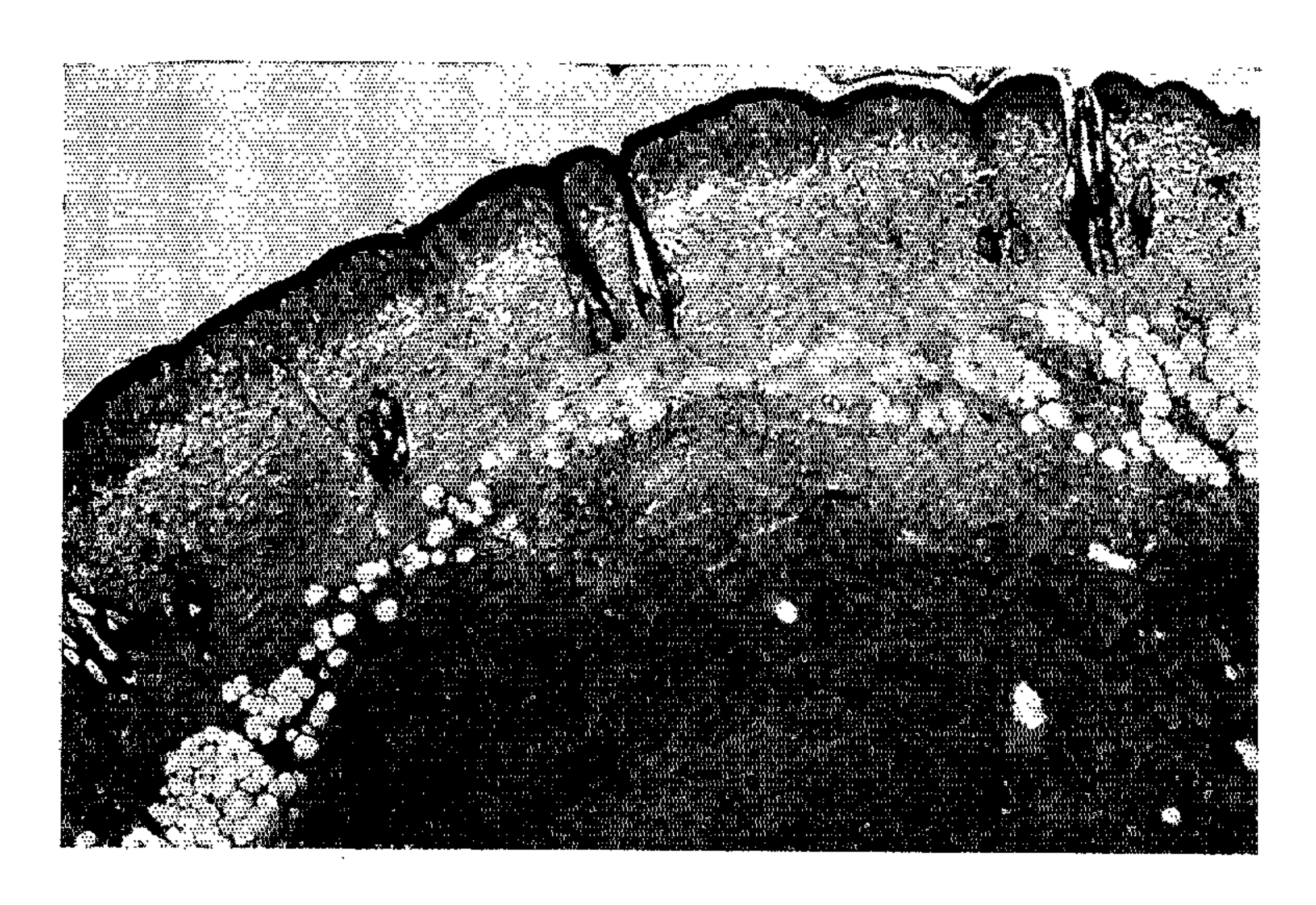


Fig. 3. — Fibrome sous-cutané, aspect histologique d'ensemble (G × 60).

L'histologie est identique dans tous les cas : elle révèle une prolifération fibromateuse du derme profond et superficiel respectant complètement l'épiderme et les annexes cutanées, et totalement dépourvue d'éléments inflammatoires. Cette fibrose extrêmement dense est riche en éléments cellulaires jeunes, qui ont souvent une disposition anarchique, mais ne

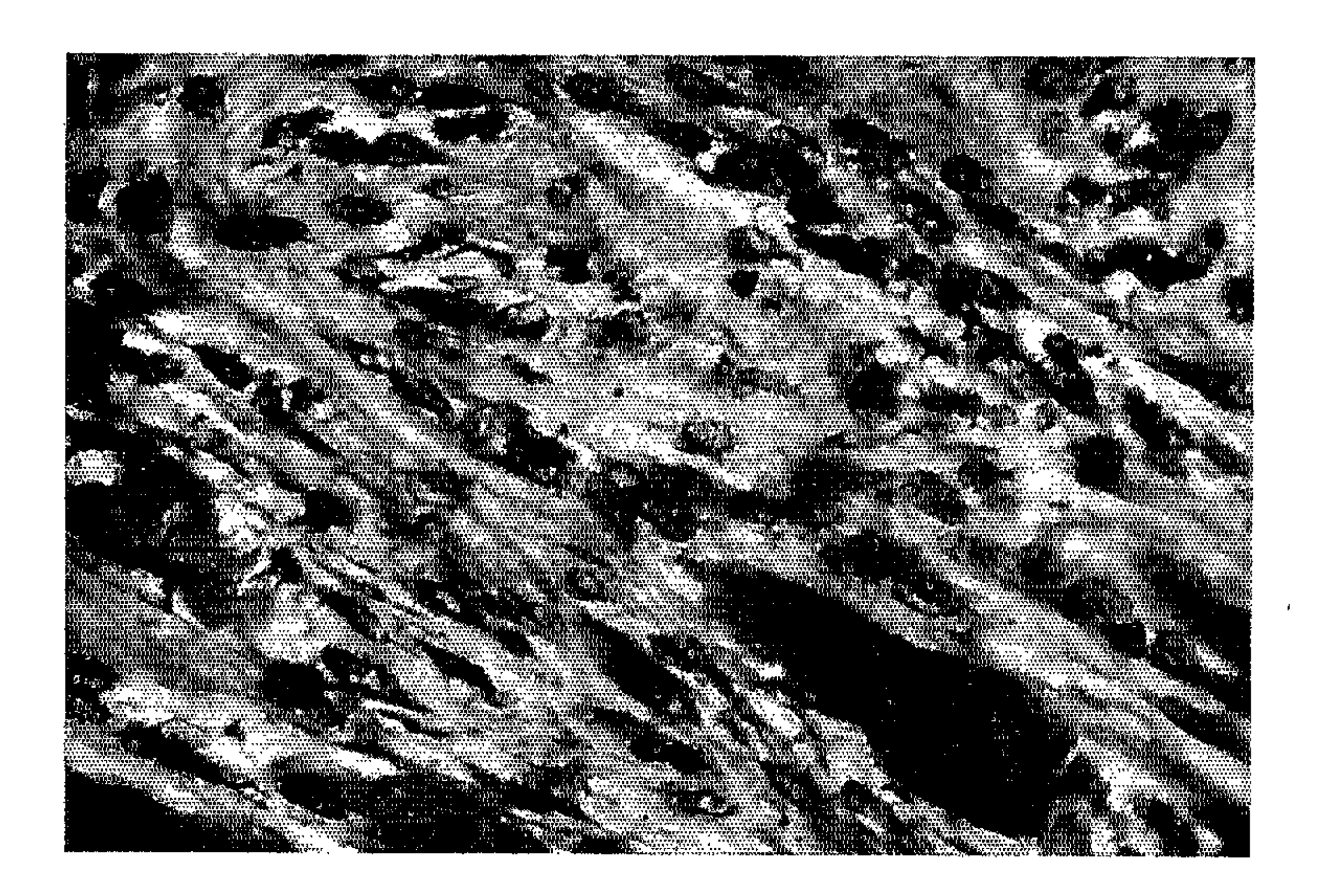


Fig. 4. — Fibrome sous-cutané, détail des cellules (G × 960).

présentent aucune monstruosité cellulaire. Les fibres musculaires sont souvent dissociées par la fibrose (*fig.* 3 et 4). Malgré ces signes de suspicion, on ne peut conclure formellement à la malignité de ces tumeurs. Aucune métastase n'a été observée. Les tentatives de greffe homologue ont échoué.

Discussion. — On pourrait s'étonner qu'un virus responsable de papillomes chez le Bovin induise des fibromes dans une autre espèce. On sait cependant que Olson et ses collaborateurs ont obtenu les deux types de tumeurs au niveau de la vessie des bovins. Il est probable, par ailleurs, que les scarifications que nous avons effectuées ont intéressé les plans profonds autant que l'épiderme. Confirmation de cette hypothèse est donnée par l'apparition de fibromes identiques dans une série supplémentaire de hamsters inoculés par voie sous-cutanée. L'emploi d'autres voies d'inoculation devrait permettre d'obtenir des papillomes chez le Hamster. Signalons qu'un animal inoculé par voie intrathoracique a présenté sept mois après l'injection des lésions généralisées à la face et aux quatre membres, dont l'aspect est celui de papillomes vrais.

Il est probable que le virus du papillome bovin est responsable des fibromes observés chez le Hamster. Ce point ne peut cependant être affirmé formellement et exige des expériences complémentaires (recherche du virus ou d'un antigène viral spécifique dans les tumeurs et repassage au Veau) qui sont actuellement en cours.

Afin de compléter ces observations et de préciser la nature exacte des lésions obtenues, nous avons inoculé plusieurs centaines de rongeurs divers. D'après les premiers résultats, les souris C 3 HeB réagissent comme les hamsters par la formation de fibromes sous-cutanés.

L'étude ultrastructurale [5] et l'analyse biochimique après purification en gradient en chlorure de cæsium [6] permettent de rapprocher le virus de la papillomatose bovine des virus du groupe Papova. La démonstration d'un pouvoir oncogène étendu à de nombreuses espèces confirmerait le bien-fondé de cette classification.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) O. MAGALHAES, *Brazil Médico*, 34, 1920, p. 430-431.

(2) C. OLSON, A. M. PAMUKCU, D. F. BROBST, T. KOWALCZYCK, E. J. SATTER et J. M. PRICE, *Cancer Res.*, 19, 1959, p. 779-782.

(3) C. OLSON et R. H. COOK, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 77, 1951, p. 281-284.

(4) C. LOMBARD, Doin édit., Paris, 1962, p. 220.

(5) J. P. LÉVY, M. BOIRON, K. H. HOLLMANN, F. HAGUENAU, M. THOMAS et J. C. FRIEDMANN, *J. Microscopie*, 2, 1963, p. 175-182.

(6) PH. CHENAILLE (sous presse).

(*Laboratoire d'Hématologie expérimentale,*
Institut de Recherches sur les leucémies,
Hôpital Saint-Louis, Paris, 10e.)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Analyse,* in vivo, *du métabolisme des œstrogènes au cours de la différenciation sexuelle chez le Triton* Pleurodeles waltlii *Michah.* Note (*) de M. **René Ozon**, présentée par M. Robert Courrier.

L'analyse, *in vivo*, du métabolisme de diverses hormones stéroïdes œstrogènes chez la larve de *Pleurodeles waltlii* a permis de mettre en évidence aux différentes étapes de la vie larvaire, couvrant la différenciation sexuelle, l'apparition progressive d'enzymes affectant le métabolisme de ces hormones.

Chez les Amphibiens, les hormones de la gonade adulte, administrées pendant la vie larvaire, peuvent modifier la différenciation sexuelle et à la limite inverser le sens de celle-ci. En particulier, chez le Pleurodèle l'action gynogène de l'œstradiol-17 β sur la gonadogenèse, a été démontrée par L. Gallien (1950, 1954) [1].

Dans le but d'aborder l'étude des mécanismes intervenant dans ce processus, nous avons entrepris l'analyse, *in vivo*, du métabolisme de plusieurs hormones œstrogènes, par la larve du Pleurodèle, à différents stades de son évolution. Trois stades correspondant à la table chronologique du développement (L. Gallien, M. Durocher, 1957) [2] ont été considérés : stade 34 (éclosion), stade 49 (prémétamorphose), stade 55 (métamorphose). C'est au cours des stades 49/55 que la différenciation sexuelle se réalise à partir de l'ébauche gonadale indifférenciée. La température de référence est de 18°C.

Une première série d'études *in vitro* a été préalablement réalisée sur le métabolisme des œstrogènes chez le Pleurodèle adulte [3]. Le foie contient une 17 β-hydroxystéroïde-deshydrogénase, une 16 α et une 16 β-hydroxystéroïde-deshydrogénase. Il contient également une 16 α-hydroxylase.

Protocole. — Dans l'eau où vivent les larves, l'hormone est ajoutée en solution alcoolique (1 mg/ml) de façon à obtenir une concentration finale de 1 μg/ml. Après 24 h, les œstrogènes libres sont extraits de l'eau par l'éther. Les œstrogènes conjugués sont hydrolysés, soit par H_2SO_4 à chaud, soit par hydrolyse enzymatique avec le suc extrait d'*Helix pomatia* [4].

L'identification des extraits est faite selon les méthodes suivantes :

1° Chromatographie en couche mince dans différents systèmes, notamment dans le système chloroforme/acétate d'éthyle (5/1) pour l'œstrone, l'œstradiol-17 β et 17 α; dans le système B [5] pour le 16-céto-œstradiol-17 β, l'œstriol et le 16-épiœstriol. Les taches sont révélées par les réactifs de Folin-Ciocalteau, de Boute et par des réactions colorées [6]. Le réactif de Kagi-Misher modifié permet de distinguer l'œstradiol-17 β (vert) de l'œstradiol-17 α (bleu).

2° Chromatographie sur papier [7]; dans le système formamide/monochlorobenzène pour l'œstrone, l'œstradiol-17 β et 17 α, dans le système formamide/chloroforme pour l'œstriol et le 16-épiœstriol. En ce cas, les hormones sont identifiées par deux méthodes : Détermination de leur R_f après révélation au réactif de Folin-Ciocalteau et par élution du chromatogramme de la zone correspondant au R_f de l'hormone pure utilisée comme test. L'œstrone, l'œstradiol-17 α, l'œstriol et le 16-épiœstriol ainsi élués sont microsublimés. Les cristaux sont identifiés par leur point de fusion.

Résultats. — 1. *Larves du stade* 34 *au stade* 49 :

stéroïde administré.	stéroïde identifié.	enzyme intervenant dans la réaction.	Réaction Chimique.
oestrone	oestradiol-17β	17 β olDH (*)	
oestradiol-17β	oestrone	17 β olDH	
16 céto-oestradiol -17β	oestriol + 16-épioestriol	16 α olDH 16 β olDH	

(*) olDH, hydroxystéroïde-déhydrogénase.

Dès les premiers stades étudiés, il est donc possible de mettre en évidence, trois enzymes qui permettent des réactions d'oxydation et de réduction des hormones œstrogènes.

2. *Larves du stade* 49 *au stade* 55. — On retrouve les trois enzymes déterminées précédemment, mais on observe *deux* nouvelles réactions. Si l'on ajoute l'œstrone, il apparaît en plus de l'œstradiol-17 β, son isomère l'œstradiol-17 α. De même, en ajoutant l'œstrone ou l'œstradiol-17 β, il apparaît avec l'œstriol des dérivés polaires dont l'identification est en cours (*figure*).

3. *Pendant la métamorphose* (100 jours environ). — Les mêmes réactions ont encore lieu, mais en outre l'animal acquiert la possibilité de *conjuguer* les hormones ajoutées au milieu. Maikel et coll. [8] en injectant des phénols

ont montré que la grenouille adulte, *Rana pipiens*, conjugue 90 % de ces phénols exogènes tandis que la larve est incapable de les conjuguer.

Il convient de signaler, dans l'eau d'élevage des Pleurodèles (adulte et larve), la présence de microorganismes contenant une 17 β-hydroxystéroïde-deshydrogénase qui entraîne uniquement l'oxydation de l'œstradiol-17 β en œstrone. Ainsi que l'ont montré des analyses comparatives, la réaction est faible par rapport à celle propre à l'animal. Aucune des autres hormones utilisées ne subit de transformation par l'eau d'élevage.

Conclusions. — Nous avons mis en évidence certains aspects du métabolisme des œstrogènes, *in vivo*, chez la larve de Pleurodèle. Les enzymes étudiées apparaissent de façon progressive au cours des différentes phases de la vie larvaire :

Stades.	Enzymes.
34-49....	16α, 16β, 17β-olDH
49-55....	16α, 16β, 17β-olDH + 17α-olDH, 16α-hydroxylase
55......	16α, 16β, 17β-olDH + 17α-olDH, 16α-hydroxylase + Enzymes de conjugaison

La présence d'hydroxystéroïde-deshydrogénase aux premiers stades du développement n'a sans doute pas une grande signification physiologique, ces enzymes étant généralement répandues dans les tissus animaux et chez de nombreux microorganismes. Par contre, l'apparition, dès le stade 49 de nouvelles réactions, marque une étape importante dans le métabolisme des hormones sexuelles; c'est précisément à ce stade que le sexe de la gonade se différencie. Ainsi la différenciation de la gonade correspond à la manifestation d'enzymes spécifiques, liées aux hormones sexuelles. De même, la métamorphose marque le début de l'aptitude à la conjugaison. On peut se demander si les hormones dont nous avons étudié le métabolisme sont présentes chez la larve normale. Dale (9) admet que des hormones stéroïdes

sont sécrétées à partir du stade 26 par la larve de *Rana pipiens*, mais celles-ci sont en quantité trop faible pour être chimiquement décelables avec certitude.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) L. GALLIEN, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 919; *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 88, 1954, p. 1-51.

(2) L. GALLIEN et M. DUROCHER, *Bull. Biol. Fr. et Belg.*, 91, 1957, p. 97-114.

(3) H. BREUER, R. OZON et C. MITTERMAYER, *Z. Physiol. Chem. Hoppe-Seylers*, 1963 (sous presse).

(4) Le Professeur H. Breuer, Universität Klinik, Bonn, m'a fourni les hormones purissimes utilisées.

(5) B. P. LISBOA et E. DICZFALUSY, *Acta endocrinol.*, 40, 1962, p. 60-81.

(6) B. P. LISBOA et E. DICZFALUSY, *Acta endocrinol.*, 43, 1963, p. 545-560.

(7) R. KNUPPEN, *Z. Vitamin, Hormon. und Ferment forschung*, 12, 1963, p. 355-401.

(8) R. P. MAICKEL, W. R. JONDORF et B. B. BRODI, *Federation Proc.*, 17, 1958, p. 390.

(9) E. DALE, *Gen. Comp. endocrinol.*, 2, 1962, p. 171-176.

(*Laboratoire d'Embryologie, Faculté des Sciences de Paris.*)

ENDOCRINOLOGIE. — *Analyse du mécanisme de l'oviposition chez la Poule* (Gallus domesticus) *par la technique de la fistule de l'oviducte.* Note (*) de M. **Émile Brard**, présentée par M. Robert Courrier.

L'introduction de corps étrangers dans l'oviducte d'une poule, par le moyen d'une fistule fonctionnelle du conduit génital, montre que l'expulsion de l'œuf n'est pas provoquée par une irritation d'ordre mécanique de la paroi utérine et n'est pas en rapport avec le temps de séjour de l'œuf dans cet organe. Si des facteurs hormonaux paraissent bien être à l'origine du déclenchement de l'oviposition, celle-ci peut cependant être provoquée par un stimulus dû au passage d'un ovule dans l'isthme et qui fait intervenir, très vraisemblablement, un réflexe de nature nerveuse.

Le fait de pouvoir obtenir chez la Poule des fistules permanentes et fonctionnelles de l'oviducte — dont la réalisation a été décrite dans la Note précédente [1] —, le moyen qu'offre cette technique de remplacer au moment choisi par l'expérimentateur le jaune, normalement ovulé à une heure bien déterminée du cycle journalier de l'oiseau, par un corps étranger, la possibilité de suivre pas à pas sur cliché radiographique le trajet à l'intérieur du conduit génital d'un tel objet préalablement marqué par un fragment de métal assymétrique, ont permis de préciser certains aspects du problème complexe de la ponte de cet animal.

Nous avons d'abord constaté que le franchissement du magnum par l'ovule demandait sensiblement 5 h. Ce résultat est en bon accord avec les données classiques et permet de penser que le processus déterminé par le corps étranger est physiologique. En outre, l'introduction, chaque jour, à la même heure, d'un corps étranger identique dans la fistule d'une poule montre que le déclenchement du mécanisme qui provoque l'expulsion de l'œuf n'est pas normalement causé par une irritation mécanique de la paroi utérine, telle que la dilatation de cet organe par le volume de l'œuf ou le frottement de la coquille sur la muqueuse, et n'est pas en rapport avec le temps de séjour de l'œuf dans le conduit génital.

Nous avons en effet observé, d'une part que l'oviposition se produisait au moment prévu, aussi bien avec des œufs sans coquille ou de taille réduite, ou les deux ensemble, qu'avec des œufs normaux, d'autre part qu'elle pouvait survenir après un temps plus ou moins long, fonction, dans certaines limites et avec certaines restrictions — principalement l'obscurité — du moment de la pénétration dans l'oviducte du corps étranger au cours d'un clutch.

Ainsi donc, l'oviposition de l'œuf et la formation des constituants de ce dernier, principalement de la coquille, présentent des fluctuations en rapport avec le cycle propre de chaque animal. Ce cycle est rattaché plus ou moins directement à un rythme quotidien, variable en partie d'ailleurs avec la durée de l'éclairement. L'expulsion de l'œuf a lieu en effet préférentiellement le matin et, pratiquement, jamais la nuit.

Si des facteurs hormonaux tels qu'un équilibre entre les différentes hormones ovariennes et une décharge de principes posthypophysaires sont à l'origine du déclenchement normal de l'oviposition, l'expulsion de l'œuf peut cependant être provoquée par le stimulus résultant du passage d'un ovule dans l'isthme et qui fait intervenir, très vraisemblablement, un réflexe de nature nerveuse.

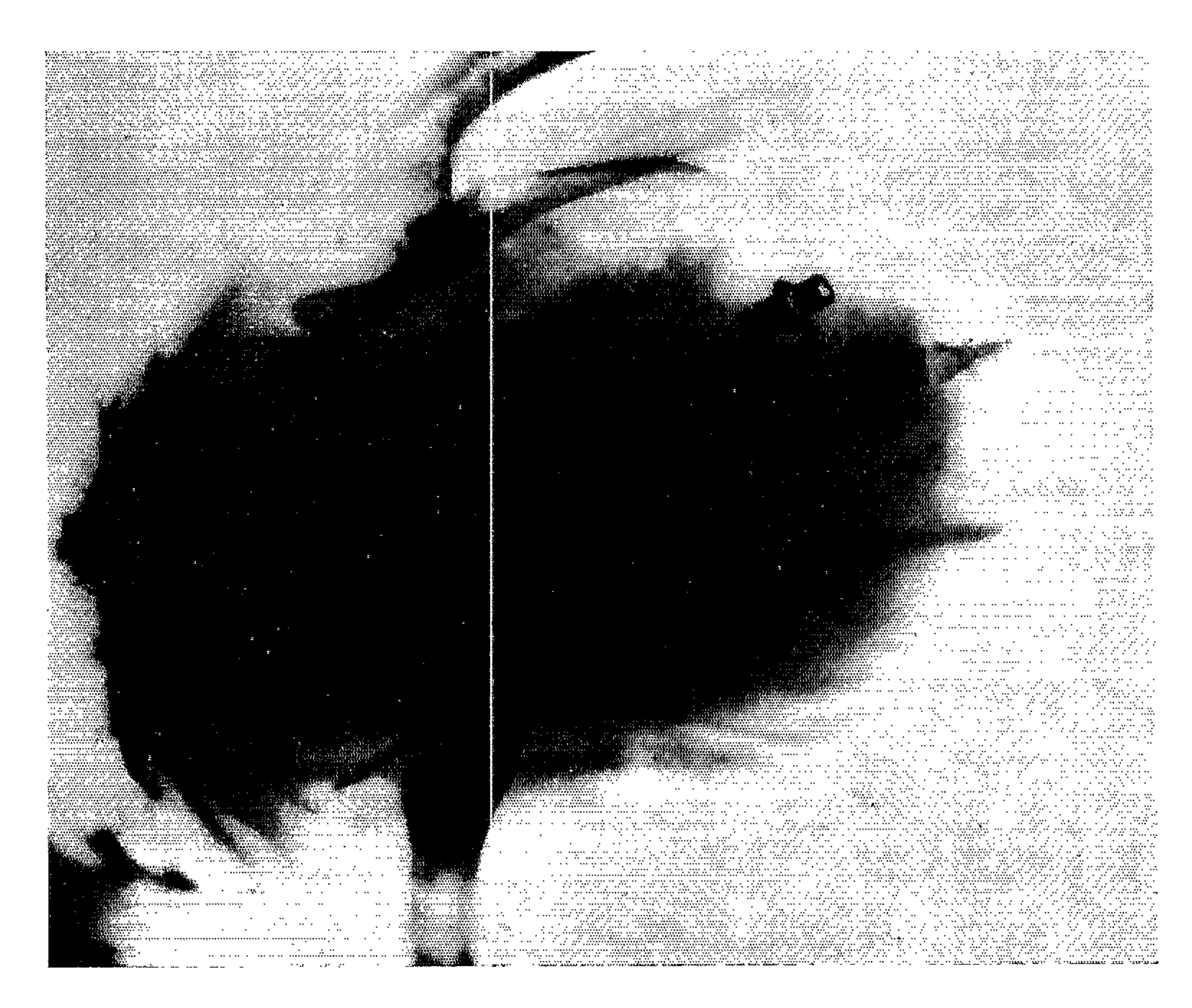


Fig. 1.

L'introduction simultanée ou successive de plusieurs corps étrangers dans le conduit génital montre en effet que :

1° il y a formation d'un œuf du type « œuf à deux jaunes » lorsque deux ovules artificiels sont introduits l'un à la suite de l'autre dans la fistule. Il n'y a pas, dans ce cas, expulsion prématurée du premier, et les deux corps étrangers sont très souvent en contact intime à l'intérieur de l'œuf qui, de ce fait, est très volumineux;

2° il y a, au contraire, expulsion de l'ovule artificiel se trouvant dans l'utérus lorsque l'autre ovule, introduit dans l'oviducte, 1, 2, 3, 4, 5 ou 6 h après le premier, arrive à l'entrée de l'utérus. Le deuxième corps étranger se trouve toutefois encore à ce moment dans la partie du conduit génital

appelé isthme et ce n'est pas sa pénétration dans l'utérus qui provoque l'expulsion de celui qui s'y trouve déjà. En effet le deuxième ovule est très rarement pondu en même temps que le premier et son oviposition n'intervient souvent que plusieurs heures et même parfois un jour après.

Ces résultats recoupent et confirment les observations suivantes rapportées dans notre thèse :

a. la présence d'un ovule dans le magnum ne provoque pas l'expulsion de celui qui se trouve déjà dans l'utérus;

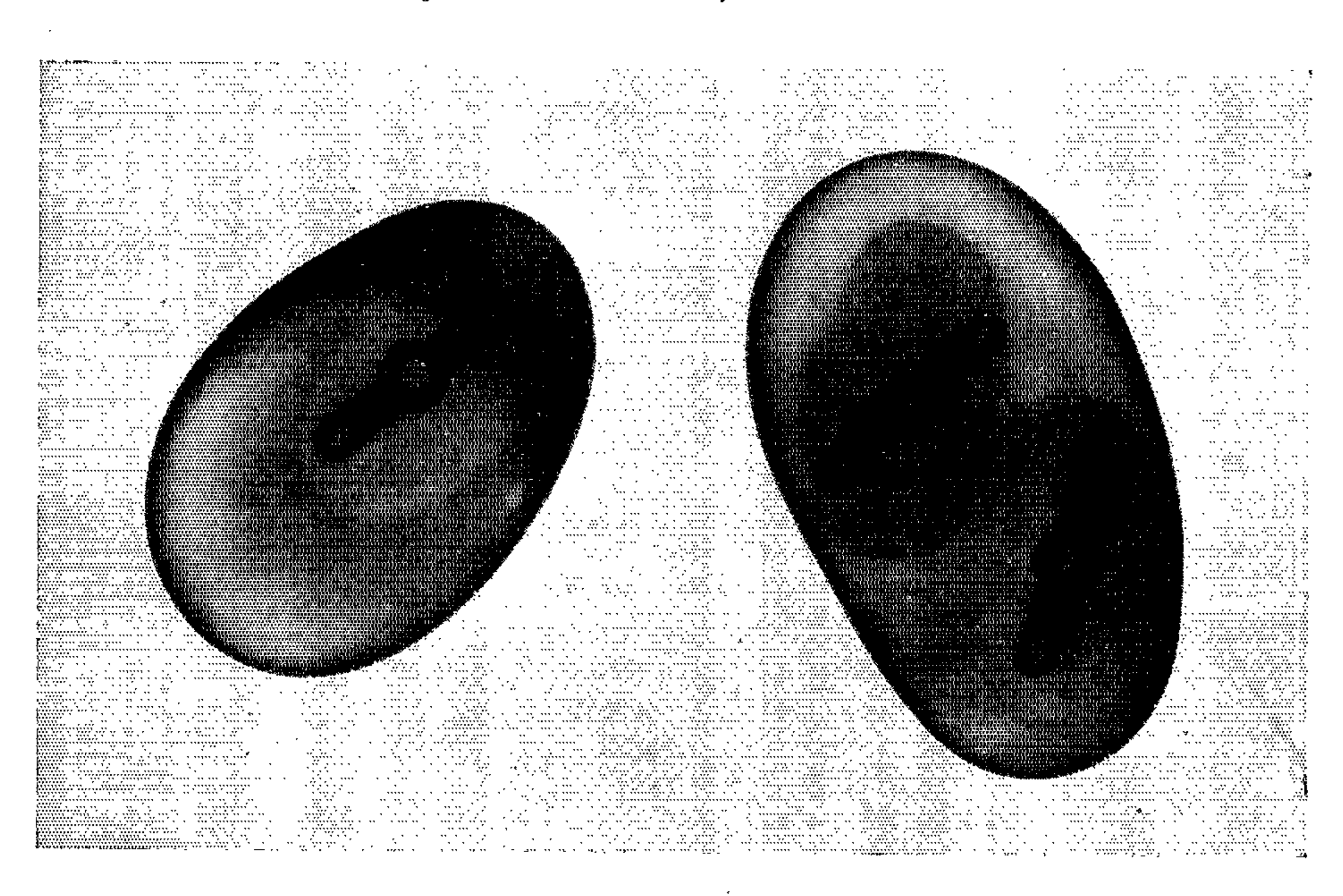


Fig. 2.

b. lorsqu'une poule pond deux œufs à quelques minutes d'intervalle, le deuxième œuf est toujours entouré d'une membrane coquillière mais ne présente jamais la moindre formation de coquille.

Ils précisent en particulier le rôle du système nerveux dans le mécanisme de la ponte et, à ce sujet, mettent en lumière la position privilégiée de la partie du conduit génital appelée isthme.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2166.

(Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France.)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *Sur le mécanisme de l'oophagie différentielle chez la Guêpe* Polistes gallicus *L.* (*Hyménoptère-Vespide*). Note (*) de M. **Édouard-Philippe Deleurance**, transmise par M. Pierre-P. Grassé.

Lorsque, dans un guêpier, la femelle (individu α ou Guêpe sans compagne) rencontre un œuf étranger, elle le détruit. Cette destruction sélective, opposée au respect de ses propres œufs par la Guêpe définit l'oophagie différentielle.

En collaboration avec J. Gervet, nous avons entrepris une étude approfondie de ce phénomène. Nous en donnons les principaux résultats.

Quand une femelle a pondu, elle ne manque pas, après un laps de temps variable, de venir palper des antennes son œuf (activité enregistrée sous le sigle *Ipa* ω). Nous supposions que, par ce moyen, la Guêpe apprenait à le reconnaître. Une expérience très simple semblait le confirmer : si *dès la première ponte*, on substitue les œufs d'une même femelle à ceux de la Guêpe, quand on lui présente ensuite les siens, elle les détruit immédiatement. Par notre artifice, l'œuf étranger était donc devenu celui de la femelle. Une expérimentation plus poussée nous a cependant détrompé. En effet :

1° Si l'on répète la même expérience de substitution avec un Poliste ayant *déjà* pondu quelques œufs, librement palpés, les résultats sont négatifs. La Guêpe discrimine parfaitement ses œufs et ne se prend pas à nos manœuvres.

2° Si l'on prolonge la première expérience, on s'aperçoit qu'au bout d'un temps très variable ou d'un nombre également variable (pouvant être nul) d'œufs croqués, la femelle cesse d'être dupe et respecte sélectivement son œuf. Une fois le virage exécuté, il est impossible, comme dans le cas précédent, de modifier les réactions : le phénomène devient irréversible.

Il découle de ces expériences sur les substitutions d'œufs :

1° Que l'activité *Ipa* ω n'a pas la signification d'une prise de connaissance de l'œuf, mais correspond à une opération de contrôle.

2° Que jamais l'œuf substitué ne représente exactement, pour la Guêpe, l'équivalent du sien. Dans les cas apparemment positifs, de subtiles distinctions de traitements le confirment d'ailleurs à l'observateur attentif.

3° Que les caractéristiques de l'œuf sont fixées *avant* la palpation antennaire.

L'ensemble de ces données nous amène à concevoir de la manière suivante le mécanisme de l'oophagie différentielle. Lorsque le Poliste pond, il reçoit une information sur la qualité de l'œuf. Lors du contrôle *Ipa* ω, la conformité de la stimulation perçue avec cette information détermine

la destruction ou le respect de l'œuf. Si l'adéquation tolère initialement de légères discordances ([1]), une rectification s'opère spontanément et conduit l'Insecte à la reconnaissance de son œuf. Celle-ci est fatalement impliquée par la nature du système : toute erreur sera réparée tôt ou tard par le simple fait de la persistance d'une irréductible discordance. Il est probable que la révélation ne procède pas d'une acquisition par conditionnement.

Cette interprétation, satisfaisante pour l'ensemble des observations, rend compte notamment du fait qu'à la fondation du nid, il n'est pas rare de voir la Guêpe détruire ses tout premiers œufs (oophagie *initiale*) : ces erreurs sont sans doute imputables à la mise en route du système.

Nous avons alors cherché à vérifier notre hypothèse sur le plan neurologique. Si l'information concernant l'œuf est liée à l'émission de celui-ci, l'interruption des messages centripètes en provenance du ganglion génital, par section de la chaine nerveuse abdominale en avant de celui-ci, doit *immédiatement* supprimer la régulation oophagique. Les résultats de cette expérience sont pleinement conformes aux prévisions : le pouvoir de discrimination entre les œufs disparaît *aussitôt*. Une précision supplémentaire nous est en outre fournie : tous les œufs présentés après l'opération, sans exception, sont détruits. Ceci prouve, en accord avec ce que nous suggérait l'oophagie initiale, que le respect de l'œuf résulte d'une inhibition — à la suite d'un message nerveux essentiel — qui s'*oppose* à la réaction spontanée de destruction.

Les données précédentes mettent en lumière les mécanismes de l'activité instinctive. L'exécution du programme correspondant à une phase d'activité (ponte, oophagie, construction, etc.) dépend initialement d'informations *intéroceptives*. L'enchaînement des segments de comportement ne se fait pas de l'extérieur, mais de l'intérieur. Autrement dit, dans un programme, les stimulations externes résultant de l'exécution d'un segment A rendent possible l'exécution du segment suivant B en jouant le rôle de support pour cette activité. Leur rôle se borne à déclencher l'*évocation* du segment. La présentation de l'œuf pondu à la Guêpe opérée, sans l'information intéroceptive correspondante, n'entraîne plus le déroulement normal de la phase.

(*) Séance du 30 septembre 1963.
([1]) Le territoire (cellule marquée) joue.

(*Institut de Neurophysiologie et Psychophysiologie, Comportement animal, 31, chemin Joseph-Aiguier, Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.*)

BIOPHYSIQUE. — *Contribution à l'étude de la structure de la trypsine par spectropolarimétrie.* Note (*) de Mme **Anne d'Albis**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Étude par spectropolarimétrie de l'équilibre entre les différentes formes de trypsine. En milieu ClNa (1 M), l'autolyse étant évitée, la variation du pouvoir rotatoire en fonction du pH met en évidence un changement de structure de la forme active.

Il est bien connu que la trypsine native en solution est en équilibre avec une forme T′ dénaturée réversiblement; cette trypsine dénaturée est hydrolysable par la trypsine native T dans la zone de pH où elle est active, suivant le schéma de Kunitz et Northrop [1] :

$$T \rightleftharpoons T', \qquad T + T' \rightleftharpoons TT' \rightarrow T + \text{Produits}.$$

L'autolyse est fortement diminuée [2] après précipitation à pH 2,2 par le chlorure de sodium molaire de la trypsine dénaturée réversiblement et, dans la mesure où elle préexiste, de la trypsine dénaturée irréversiblement [1].

L'objet de cette Note est de montrer les résultats que nous avons obtenus :

1° par une étude comparée, à pH 2,2, en milieu HCl N/100 NaCl 0,1 M, de la dispersion rotatoire de la trypsine brute (T_b), de la trypsine soluble dans une solution molaire de chlorure de sodium (T_s) et de la trypsine précipitée redissoute en milieu HCl N/100 NaCl 0,1 M (T_p);

2° par une étude systématique de la dispersion rotatoire de la trypsine T_s en fonction du pH, en présence de différents ions.

Nous utilisons un spectropolarimètre photoélectrique « Rudolph », à enceinte thermostatée. Les mesures sont faites sur des solutions de trypsine bovine — fraîchement préparées à partir de la trypsine commerciale « Worthington », cristallisée deux fois en présence de sulfate de magnésium (lot TR 6-138) — à des concentrations variant entre 0,3 et 1 %, dans des cuves de quartz de 1 dm de long et pour différentes longueurs d'onde du spectre du mercure (546 à 313 mμ).

Nous avons tout d'abord constaté que, par élévation de la température, la lévorotation de la trypsine brute augmentait : ceci met en évidence le déplacement de l'équilibre ci-dessus vers T′. L'effet est totalement réversible.

L'étude de la dispersion rotatoire des solutions de trypsine T_b, T_s et T_p a été faite à pH 2,2 et à 5°C; en portant, pour chaque solution, les valeurs mesurées de $1/[\alpha]$ ($[\alpha]$ étant la rotation spécifique) en fonction de λ^2, nous avons obtenu trois droites concourantes (*fig.* 1). Dans les trois cas, la dispersion rotatoire obéit parfaitement à la loi de Drude à

un seul terme : $[\alpha] = A/\lambda^2 - \lambda_c^2$ dans l'intervalle des longueurs d'onde étudiées; A et λ_c sont des constantes de dispersion.

Trypsine.	Milieu.	Force ionique.	$[\alpha]^0$ à $\lambda = 546$ mμ.	$A.10^8$.	λ_c (mμ).
T_b	HCl N/100 NaCl 0,1 M	0,11	— 60,5 ± 1	14,9 ± 0,1	228
T_s	HCl N/100 NaCl 0,1 M	0,11	— 50,5 ± 1	12,4 ± 0,2	234
	HCl N/100 NaCl 1 M	1,01	— 50,5 ± 1	12,4 ± 0,2	234
T_p	HCl N/100 NaCl 0,1 M	0,11	— 80	19,8 ± 0,1	223

(La concentration a été déterminée spectrophotométriquement en prenant comme valeur du coefficient d'absorption $\varepsilon_{mg}^{cm} = 1/0,62$.)

1° Les résultats relatifs à la trypsine non traitée T_b sont identiques à ceux de la littérature [(3), (4), (5)].

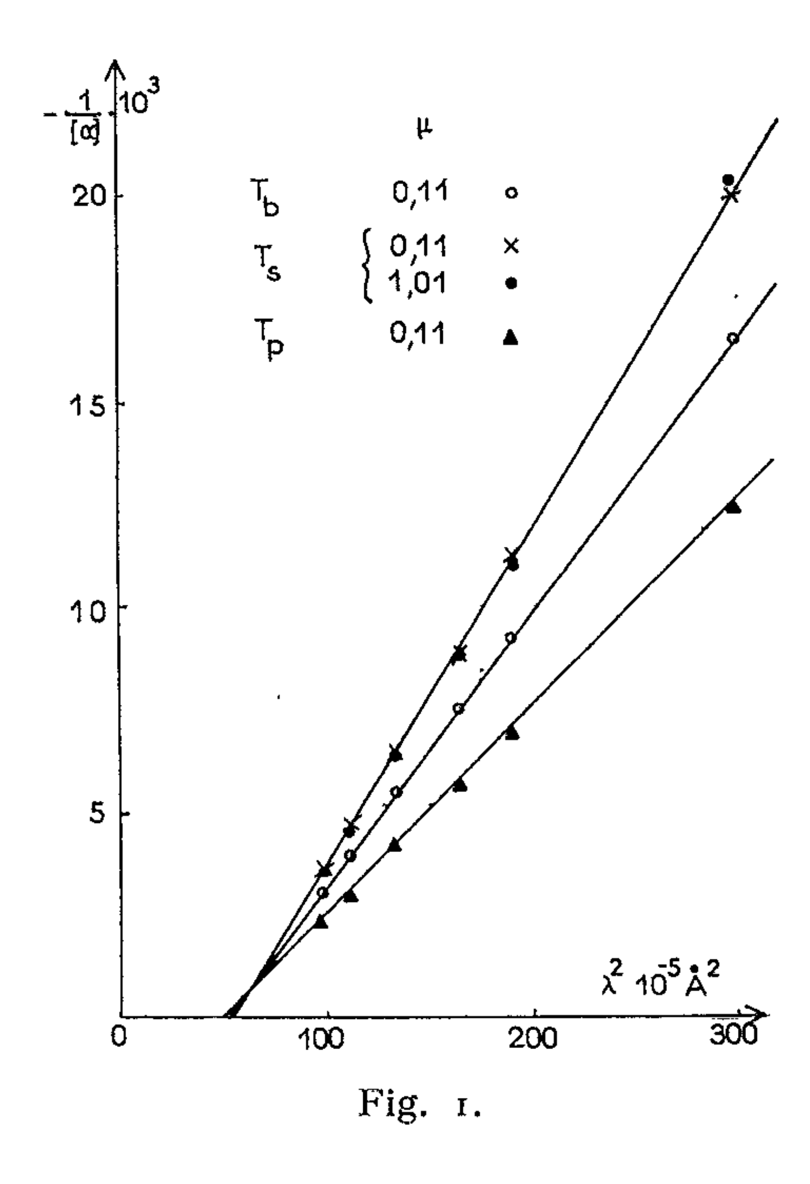


Fig. 1.

2° Les valeurs de $[\alpha]$ et de λ_c obtenues pour la trypsine T_s comparées à celles de la trypsine brute T_b montrent clairement qu'il y a eu purification par la solution molaire de chlorure de sodium. Le déplacement de l'équilibre est extrêmement ralenti : la précipitation de la forme dénaturée n'a lieu qu'au bout de plusieurs heures si la solution est maintenue au froid.

3° D'après les valeurs ci-dessus et celles obtenues à différentes longueurs d'onde, le pouvoir rotatoire étant une propriété additive, nous avons calculé la proportion de trypsine active présente dans la trypsine brute : soit 66 %. Cependant, lors de la purification, nous précipitons seulement environ 20 % de trypsine dénaturée. En admettant que la valeur de $[\alpha] = -50°,5$ correspond effectivement à la rotation spécifique de

la trypsine native, nous avons calculé que pour la trypsine dénaturée, $[\alpha] = -100^{\circ}$; or, nous avons trouvé une valeur de -80° pour T_p. Il s'est donc reformé dans le précipité remis en solution environ 40 % de forme T à partir de T′.

Ces résultats sont en accord avec ceux qui ont été obtenus en testant l'activité des trois solutions de trypsine sur la polylysine.

D'autre part, S. Guinand et A. Hasson ([6]) ont mis en évidence, à pH 3, par électrophorèse sur papier, que T_p présentait deux bandes correspondant aux deux formes de trypsine T et T′, qu'elles ont retrouvées

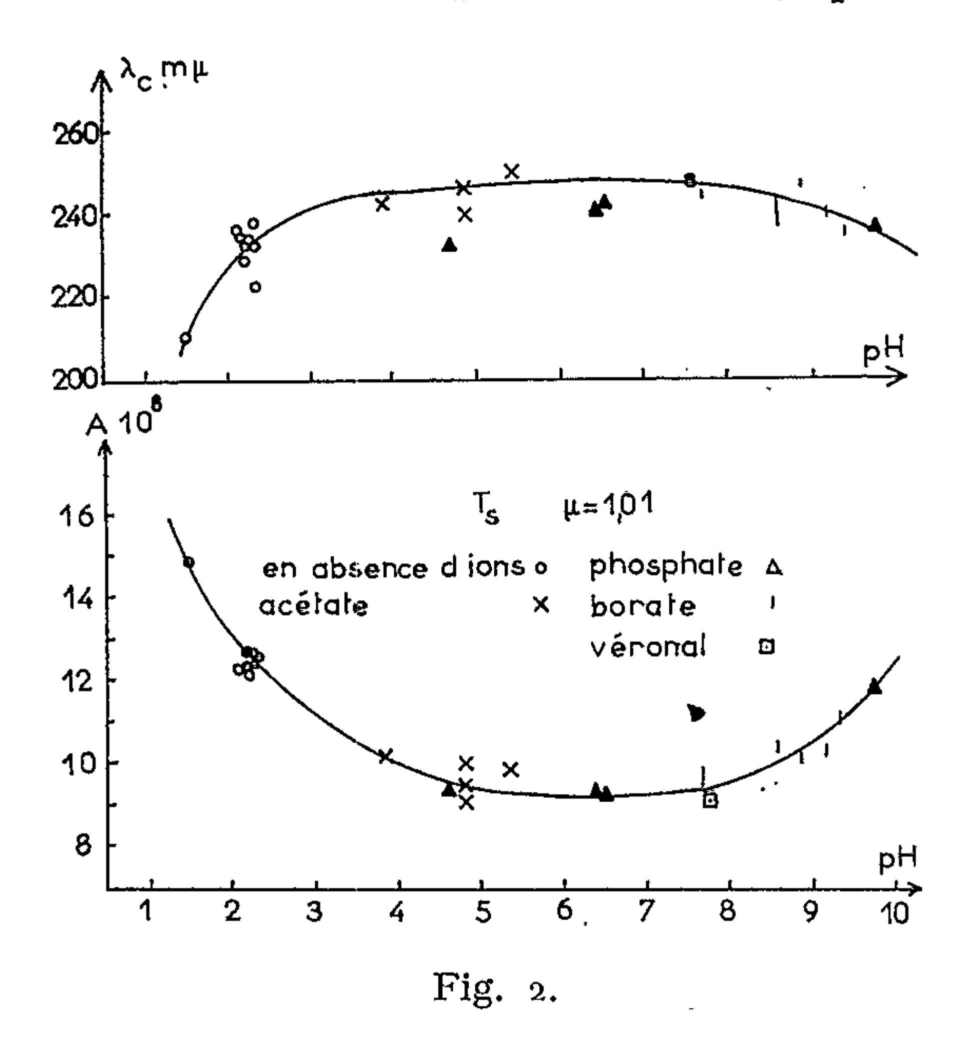


Fig. 2.

pour la trypsine brute, alors qu'elles n'en ont observé qu'une seule pour la trypsine purifiée.

4° Les propriétés rotatoires de la trypsine purifiée ne sont pas affectées par la force ionique.

Les propriétés enzymatiques de la trypsine étant conservées dans ces conditions ([7]), il est particulièrement intéressant d'étudier la trypsine ainsi stabilisée et purifiée.

Pour des valeurs de pH situées entre 2,2 et 9,7, la dispersion rotatoire de la trypsine T_s, en solution tampon, à la force ionique $\mu = 1{,}01$ et à 5°C, obéit parfaitement à la loi de Drude; les droites que nous avons obtenues concourent en un même point.

Même dans la zone de pH où l'activité de l'enzyme est optimale, la quantité des produits d'autolyse déterminée après chaque expérience ne dépasse jamais 4 % de la trypsine totale.

Les valeurs de A (ou de $[\alpha]$) et celles de λ_c varient en sens inverse en fonction du pH (*fig.* 2). Entre pH 4 et 8,5, la rotation spécifique varie peu : pour $\lambda = 546\ \text{m}\mu$ $[\alpha]$ $-40^{\circ} \pm 1^{\circ}$. De part et d'autre de ces

valeurs de pH, la lévorotation augmente : à pH 9,5 [α] = — 46° et à pH 2,2 [α] = — 50°,5.

A partir de l'équation de Moffitt, nous avons calculé la valeur du cœfficient b_0, d'où l'on peut tirer une valeur approximative de la proportion d'hélice contenue dans la protéine :

pH.	b_0.	%.
Entre 2,2 et 9,4	75 à 100	12 à 15 (max. à pH 5)
1,5	0	Protéine déroulée
2,2 (trypsine brute)	60	9,5

On pouvait penser que la variation du pouvoir rotatoire de la trypsine en fonction du pH était en relation avec celle de la masse molaire. S. Guinand [8] a en effet montré que la dimérisation de l'enzyme, nulle à pH 3, passait par un maximum à pH 5 et qu'elle était, d'autre part, totalement inhibée par le borate. Nous avons déterminé à pH 6,5, par titrage électrométrique, qu'il se fixait un ion borate par molécule de trypsine (constante d'affinité : $2,5.10^{-2}$). Mais, comme l'indique la figure 2, nous n'avons pas observé de remaniement de la structure moléculaire par addition de borate. La dimérisation n'impliquerait donc pas de changement de configuration du monomère.

Par ailleurs, la courbe de variation du pouvoir rotatoire a la même allure que celle obtenue en présence de calcium [5], dont on sait qu'il déplace l'équilibre T ⇌ T′ vers la forme active. Ceci nous autorise à penser que, dans nos conditions d'expérience, en l'absence de T′, le pH intervient en modifiant la structure de T; cette action impliquerait l'ionisation du carboxyle d'un acide aspartique et d'un ε aminé, nécessaire à la formation du complexe enzyme substrat.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) M. Kunitz et J. H. Northrop, *J. Gen. Physiol.*, 11, 1934, p. 591.
(2) J. Yon, *Biochem. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 75.
(3) F. F. Buck, A. J. Vithayathil, M. Bier et F. F. Nord, *Arch. Biochem. Biophys.*, 97, 1962, p. 417.
(4) M. A. Golub et E. E. Pickett, *J. Poly. Sc.*, 13, 1954, p. 427.
(5) M. Lee, A. J. Vithayathil et F. F. Buck, *Arch. Biochem. Biophys.*, 100, 1963, p. 150.
(6) Résultats non publiés.
(7) J. Yon, *Biochem. Biophys. Acta*, 27, 1958, p. 111.
(8) S. Guinand, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1672.

(*Laboratoire de Biologie physicochimique, Faculté des Sciences d'Orsay, Seine-et-Oise.*)

BIOCHIMIE. — *Identification dans l'urine humaine du 21-glucosiduronate de tétrahydro-17α-hydroxycortexone (5β-prégnane 3α, 17α, 21-triol 20-one).* Note (*) de MM. **Jorge R. Pasqualini** et **Max-F. Jayle**, présentée par M. Robert Courrier.

Le 21-glucosiduronate de la tétrahydro-17α-hydroxycortexone est identifié dans les urines humaines après administration orale du composé S (prégna 4-ène 17α, 21-diol 3.20-dione). Ce conjugué donne une réaction positive de Tollens, ne réduit pas le bleu de tétrazolium, et après son hydrolyse enzymatique, la tétrahydro-17α-hydroxycortexone est identifiée dans plusieurs systèmes chromatographiques.

Plusieurs corticostéroïdes ont été isolés dans l'urine humaine sous forme de glucuroconjugués : le glucosiduronate de tétrahydrocortisone (5β-prégnane 3α, 17α, 21-triol 11.20-dione) ([1]); le glucosiduronate de β-cortolone (5β-prégnane 3α, 17α, 20β, 21-tétrol 11-one) ([2]); le glucosiduronate de tétrahydrocortisol (5β-prégnane 3α, 11β, 17α, 21-tétrol 20-one) [([3]), ([4])]; le glucosiduronate de tétrahydro-17α-hydroxycortexone (5β-prégnane 3α, 17α, 21-triol 20-one) [([3]), ([4])]; le glucosiduronate d'allotétrahydrocorticostérone (5α-prégnane 3α, 11β, 21-triol 20-one) ([3]). La glucuroconjugaison se fait en règle générale sur la fonction α-hydroxyle en C_3 du corticostéroïde. La possibilité d'une glucuroconjugaison de l'hydroxyle en C_{21} avait été déjà mentionnée dans des recherches antérieures; elles ont montré l'existence de la corticostérone et du cortisol dans la fraction glucosiduronate [([5]), ([6])]. Dans ce dernier cas, on ne pouvait pas, cependant, exclure l'union de l'acide glucuronique à l'hydroxyle énolique en C_3.

Dans ce travail nous décrirons l'identification du glucosiduronate d'un corticostéroïde en C_{21}.

On administre 150 mg du composé S (prégna-4-ène 17α, 21-diol 3.20-dione) par voie orale à un sujet normal, et l'on recueille les urines pendant 24 h. Les urines additionnées de 50 % p/v de $(NH_4)_2SO_4$ sont extraites par le mélange éther/alcool (3/1 v/v) ([7]). Les corticostéroïdes sont fractionnés en ester-sulfates et glucosiduronates [([8]), ([9])]. Une partie aliquote chaque fraction est hydrolysée par les enzymes du suc digestif d'*Helix pomatia*. La tétrahydro-17α-cortexone est identifiée dans les systèmes chloroforme/formamide, toluène/propanediol, oxyde d'isopropyle, eau-formamide (10/1-1) et benzène/formamide en utilisant la tétrahydro 17α-hydroxycortexone de synthèse, comme standard de référence. Après oxydation par BiO_3Na ([10]), le produit obtenu a la même migration que l'étiocholanolone dans les systèmes hexane-benzène (1-1 v/v)/propanediol et ligroïne/propanediol. L'acétate du corticostéroïde isolé a la même migration que le 3.21-diacétate de tétrahydro-17α-hydroxycortexone dans le système ligroïne/propanediol.

La quantité de tétrahydro-17α-hydroxycortexone trouvée dans les urines de 24 h est de 100 μg sous forme libre, 150 μg dans la fraction ster-sulfate et de 9 500 μg dans les fractions glucosiduronates.

Identification du 21-glucosiduronate de tétrahydro 17α-hydroxycortexone. — La fraction glucosiduronate provenant de la colonne d'alumine est évaporée à sec et dissoute dans l'eau (fraction I); après addition de 10 % p/v de $(NH_4)_2 SO_4$, on extrait trois fois par 0,5 v de butanol. La phase butanolique est additionnée d'un 1/5 de volume de toluène (fraction II). Cette fraction est extraite trois fois par un volume d'eau (fraction III). Une partie aliquote de chaque fraction est hydrolysée par la β-glucuronidase. On trouve 70 % de la tétrahydro-17α-hydroxycortexone dans la fraction II. Cette fraction est chromatographiée dans le système acétate de butyle/toluène-butanol/acide acétique-méthanol-eau (50-40-10/5-45-50). On découpe le chromatogramme en sept bandes et une partie aliquote de chaque éluat est hydrolysée. La tétrahydro-17α-hydroxycortexone se trouve placée dans la bande avec un R_{G-THE} compris entre 1,40 et 1,80. Cette zone, après élution, est chromatographiée dans le système acétate de butyle-toluène-butanol/eau-acide acétique glacial (50-10-40/9-1). Le glucuroconjugué isolé donne une réaction positive de Tollens, caractéristique des glucosiduronates. La réaction au bleu de tétrazolium est négative avec le conjugué mais elle devient positive après hydrolyse. Cela peut s'expliquer par le blocage de la chaîne latérale α-cétolique par la conjugaison de l'acide glucuronique sur l'hydroxyle en C_{21}.

Le tableau I donne les R_f du glucosiduronate isolé ainsi que ceux d'autres glucosiduronates de corticostéroïdes obtenus des extraits urinaires humains.

TABLEAU I.

Migration chromatographique du glucosiduronate de tétrahydro-17α-hydroxycortexone et d'autres glucosiduronates de corticostéroïdes.

	Systèmes chromatographiques.	
Conjugués.	Acétate butyle-toluène-butanol acide acétique-méthanol-eau R_{G-THE} (*).	Acétate butyle-toluène-butanol eau-acide acétique glacial R_{G-THE}.
3-glucosiduronate de tétrahydrocortisone (THE) de synthèse	1	1
3-glucosiduronate de tétrahydrocortisol (THF) ([4]).	0,49	0,95
21-glucosiduronate de tétrahydro-17α-hydroxycortexone (THS) (urine)	1,73	1,05
3-glucosiduronate de tétrahydrocorticostérone (THB) et 3-glucosiduronate d'allotétrahydrocorticostérone ([12])	1,89-2,05	1,07-1,12
Glucosiduronate de tétrahydrocortexone (THDOC) ([4])	3,20	1,15

(*) R_{G-THE} correspond à la migration des différents glucosiduronates isolés par rapport à celle du glucosiduronate de tétrahydrocortisone.

Discussion. — Dans des expériences antérieures nous avons isolé le glucosiduronate de tétrahydrocortexone ([11]) et nous avons remarqué que

ce conjugué ne donne pas une réaction positive au bleu de tétrazolium; l'absence de la réduction du bleu de tétrazolium se produit aussi avec les 21-sulfates de corticostéroïdes [(5), (6)]; dans ces deux types de conjugués, l'union en C_{21}, soit à l'acide glucuronique, soit à l'acide sulfurique, n'est pas scindée par le réactif alcalin du bleu de tétrazolium.

Dans un travail récent, après administration de corticostérone, nous avons isolé le 3-glucosiduronate de tétrahydrocorticostérone et le 3-glucosiduronate d'allotétrahydrocorticostérone (12). Ces deux conjugués, qui possèdent une fonction α-cétolique libre, réduisent le bleu de tétrazolium. Une première conclusion sur l'influence de la glucuroconjugaison et la structure du corticostéroïde permet d'établir qu'un corticostéroïde tétrahydrogéné, ayant une fonction 11-céto ou 11 β-hydroxy, est principalement glucuroconjugué en C_3; en revanche les 11-désoxytétrahydrocorticostéroïdes sont principalement conjugués en C_{21} à l'acide glucuronique.

(*) Séance du 17 juillet 1963.

(1) J. J. SCHNEIDER, M. L. LEWBART, P. LEVITAN et S. LIEBERMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4184.
(2) J. J. SCHNEIDER et M. L. LEWBART, *Recent Progr. Horm. Res.*, 15, 1959, p. 201.
(3) F. FOGGIT et A. E. KELLIE, *Biochem. J.*, 76, 1960, p. 62 P.
(4) J. R. PASQUALINI, F. UHRICH et M. F. JAYLE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 45, 1963, p. 695.
(5) J. R. PASQUALINI, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2945.
(6) J. R. PASQUALINI et M. F. JAYLE, *Biochem. J.*, 81, 1961, p. 147.
(7) R. W. H. EDWARDS, A. E. KELLIE et A. P. WADE, *Mem. Soc. Endocrinol.*, 2, 1953, p. 53.
(8) O. CREPY, M. F. JAYLE et F. MESLIN, *Acta Endocrinol.*, 24, 1957, p. 233.
(9) J. R. PASQUALINI et M. F. JAYLE, *J. Clin. Invest.*, 41, 1962, p. 981.
(10) J. K. NORYMBERSKI, R. D. STUBBS et H. F. WEST, *Lancet*, *i*, 1953, p. 1276.
(11) J. R. PASQUALINI et M. F. JAYLE, *Experientia*, 17, 1961, p. 450.
(12) J. R. PASQUALINI (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Influence de l'apport alimentaire en acides aminés sur l'acide ribonucléique de transfert du foie de Rat.* Note (*) de Mme SUZANNE BUSCH-SALMON, Mlle JANINE DOLY, Mme MARIE-THÉRÈSE STROSSER et M. PAUL MANDEL, présentée par M. René Fabre.

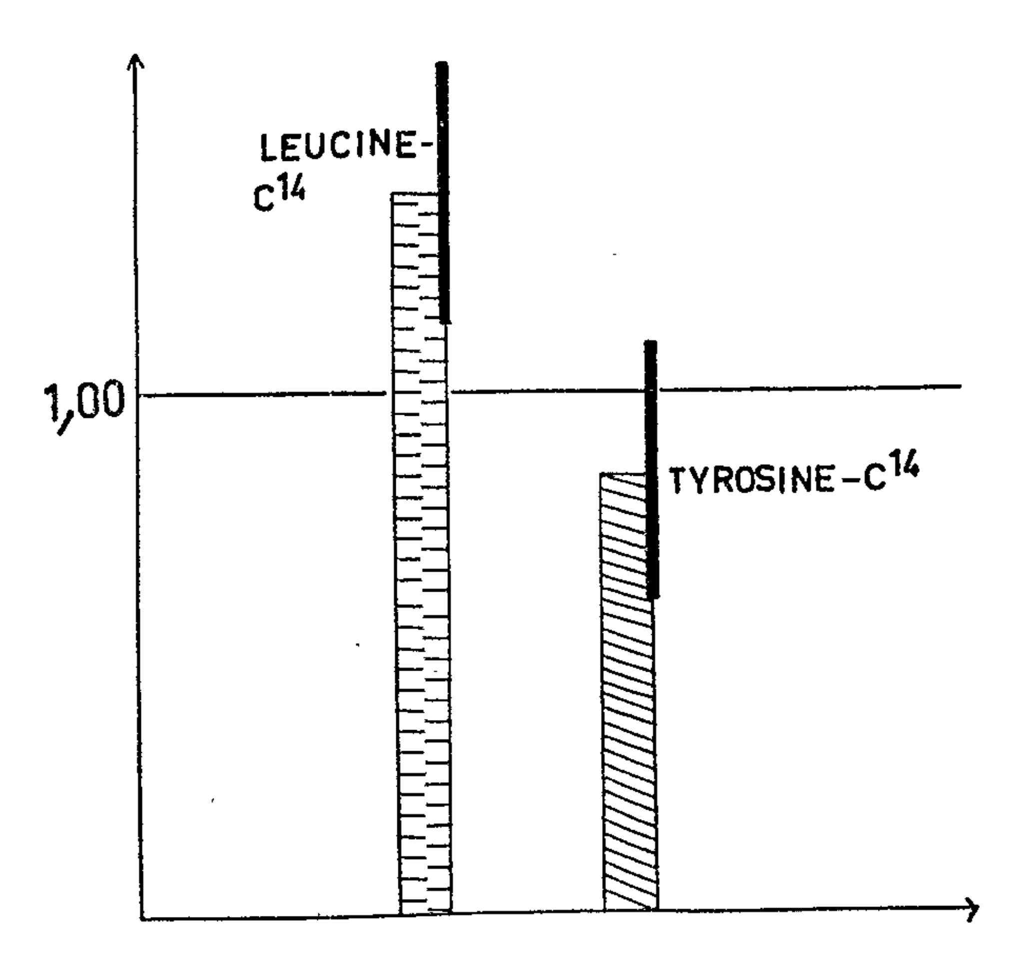
L'addition de leucine à un régime dépourvu de protéines favorise le maintien de l'acide ribonucléique (RNA) de transfert spécifique du foie à un taux plus élevé que chez les animaux ne recevant pas cet acide aminé. De même l'addition de leucine au régime après trois semaines de carence protéique est suivie d'un accroissement de la teneur du RNA de transfert de la leucine.

Le rôle du RNA de transfert dit RNA soluble (RNA-S) dans la biosynthèse des protéines a été bien établi par Hoagland et coll. [(1), (2)]. Depuis, de nombreuses expériences *in vitro* ont prouvé l'existence de RNA de transfert spécifiques pour chaque acide aminé. Ayant constaté antérieurement des changements dans la biosynthèse et le taux de RNA-S du foie du Rat en fonction de l'apport protéique (3), nous nous sommes demandés s'il existe une corrélation entre le ou les acides aminés du régime alimentaire et la biosynthèse des RNA de transfert spécifiques.

Nos essais ont porté sur 80 rats blancs de souche Wistar, 20 rats ont servi de témoins et ont reçu un régime équilibré, 40 autres ont été soumis à une carence azotée. Parmi ces derniers, 20 ont reçu pendant toute la durée de la carence un acide aminé, la leucine, et 20 autres en ont reçu pendant huit jours après trois semaines de jeûne protéique. Le RNA-S a été isolé par la technique au phénol de K. S. Kirby (4) dérivée de celle de A. Gierer et G. Schramm (5) et légèrement modifiée par M. B. Hoagland (2). Le taux de RNA-S spécifique pour la leucine a été évalué d'après les quantités de leucine-^{14}C fixées, en présence d'extraits enzymatiques pH 5 préparés selon Hoagland et coll. (1). Le même extrait enzymatique pH 5 a été utilisé pour les animaux carencés et ceux recevant la leucine. Le RNA-S obtenu à partir du foie a été préalablement privé des acides aminés par une hydrolyse douce dans un tampon glycocolle NaOH 0,1 M, pH 10,3 pendant 1 h à 30°. Le milieu d'incubation comportait, dans un volume final de 0,25 ml, 2,5 µmoles de $MgCl_2$, 2,5 µmoles d'ATP neutralisé à pH 8,0, 2,5 µmoles de CTP, 0,25 µCi de leucine-^{14}C (soit 0,05 µmole), 0,10 ml de la préparation enzymatique soit environ 3 mg de protéines et 10 µg de P-RNA-S obtenu par la technique au phénol. L'essai enzymatique a été effectué pendant 10 mn à 37°. On a vérifié la proportionnalité entre les quantités de RNA-S spécifiques utilisées et de leucine-^{14}C fixée pendant la durée de l'incubation.

Les résultats de nos essais sont représentés dans le graphique ci-contre. Il en ressort que par rapport aux valeurs d'un jeûne protéique intégral, la quantité absolue de leucine-^{14}C fixée sur le RNA-S libre accepteur de

cet acide aminé est plus élevée quand on maintient l'apport de leucine durant le régime de carence protéique. De même, si après trois semaines de jeûne protéique, on ajoute pendant huit jours de la leucine au régime carencé, on trouve une augmentation de la quantité absolue de leucine-^{14}C fixée sur le RNA-S; comparées aux animaux qui continuent le régime sans protéines, les valeurs étaient en moyenne de 40 % supérieures chez les animaux ayant reçu de la leucine. Il nous semble judicieux d'admettre



Fixation de la leucine-^{14}C et de la tyrosine-^{14}C par le RNA soluble du foie de rats soumis à un jeûne protéique de trois semaines sans ou avec leucine, ou bien à une carence de trois semaines suivie durant huit jours du même régime de carence avec supplément de leucine.

L'axe des ordonnées représente le rapport

$$\frac{\text{Quantité absolue de RNA-S d'animaux au jeûne protéique recevant la leucine}}{\text{RNA-S d'animaux au jeûne protéique.}}$$

L'axe des abscisses 1,00 désigne les valeurs des témoins. La colonne de gauche représente les nombres obtenus chez le rat recevant de la leucine soit pendant le jeûne protéique soit durant huit jours après trois semaines de jeûne protéique pour le RNA-S leucine. La colonne de droite indique les valeurs obtenues parallèlement pour le RNA-S tyrosine. Le trait plein indique la déviation standard.

On remarquera que la quantité de leucine-^{14}C fixée par la quantité absolue de RNA de transfert est plus élevée chez les rats qui ont reçu de la leucine. La différence est hautement significative. La fixation de tyrosine-^{14}C par le RNA-S est plutôt légèrement diminuée dans les mêmes conditions expérimentales.

que la quantité absolue de leucine-^{14}C fixée par la totalité du RNA-S du foie reflète le taux de RNA de transfert correspondant. Dans ces conditions, il apparaît que l'addition d'un acide aminé à un régime de carence protéique favorise le maintien de son RNA-S spécifique à un niveau plus élevé qu'en l'absence de cet acide aminé. Ce fait peut être interprété comme une protection du RNA-S par son acide aminé spécifique. De plus, l'addition d'un acide aminé à un régime carencé paraît favoriser la synthèse

du RNA-S spécifique correspondant. Nos résultats sont en bon accord avec la constatation que l'apport d'acides aminés favorise la synthèse de RNA chez les bactéries [(6), (7), (8)]. Enfin, l'ensemble des résultats fournit *in vivo* la démonstration de la spécificité du RNA-S pour les divers acides aminés. Des essais de contrôle ont confirmé que les animaux carencés, dont le régime comporte un supplément de leucine, gardent pour d'autres acides aminés telle la tyrosine un taux de RNA de transfert semblable à celui du jeûne protéique total. L'effet de la leucine est donc spécifique.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) M. B. HOAGLAND, E. B. KELLER et P. C. ZAMECNIK, *J. Biol. Chem.*, 218, 1956, p. 345.

(2) M. B. HOAGLAND, *Rec. Trav. Chim.*, 77, 1958, p. 623.

(3) J. D. WEILL, S. BUSCH et P. MANDEL, *C. R. Soc. Biol.*, 153, 1959, p. 675.

(4) *Biochem. J.*, 64, 1956, p. 405.

(5) *Nature* (Londres), 177, 1956, p. 702.

(6) F. GROS et F. GROS, *Biochim. Biophys. Acta*, 22, 1956, p. 200.

(7) A. B. PARDEE et L. S. PRESTIDGE, *J. Bact.*, 71, 1956, p. 677.

(8) M. YCAS et G. BRAWERMAN, *Arch. Biochem.*, 68, 1957, p. 118.

(*Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.*)

PHARMACOLOGIE. — *Sur les stades successifs de l'activité sympathicolytique de l'acide yohimbique.* Note (*) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. René Souèges.

Nous avons montré que l'acide yohimbique, bien que beaucoup moins toxique que la yohimbine, a une activité sympathicolytique supérieure à celle de cette dernière. La présente Note établit que cette activité — évaluée par les modifications des réactions du volume du rein et de la pression carotidienne à une dose appropriée d'adrénaline — présente les mêmes stades successifs que celle de la yohimbine.

Une dose d'acide yohimbique de 0,02 mg/kg a provoqué : 1° la réduction de l'hypertension adrénalinique initiale (39 mm de mercure au lieu de 58 mm); 2° la transformation du très faible infléchissement de cette hypertension en une très forte dépression amenant la pression à 12 mm au-dessus de son niveau initial; 3° une deuxième hypertension dont le niveau maximal n'a excédé que de 26 mm celui d'avant l'injection.

Après une deuxième injection, celle-ci de 0,05 mg/kg d'acide yohimbique, l'adrénaline a produit : 1° une hypertension de 38 mm de mercure; 2° une hypotension qui a amené la pression à 2 mm au-dessous de son niveau initial; 3° une hypertension dont le niveau maximal n'a dépassé que de 14 mm celui d'avant l'injection. Après une troisième injection d'acide yohimbique, celle-ci de 0,10 mg/kg, l'adrénaline a entraîné : 1° une hypertension de 42 mm; 2° une hypotension de 15 mm au-dessous du niveau initial; 3° une hypertension qui a fait remonter la pression à 4 mm au-dessus de ce niveau; 4° une hypotension atteignant 4 mm de mercure. L'inversion ici demeure douteuse et en tout cas n'est que très peu marquée puisque, en y incluant la phase terminale, l'aire d'hypotension (118 mm^2) n'excède qu'à peine l'aire d'hypertension (81 mm^2). Après une nouvelle injection d'acide yohimbique, celle-ci de 0,20 mg/kg, l'inversion est devenue évidente, l'aire d'hypotension l'emportant considérablement sur l'aire d'hypertension, mais une faible hausse initiale de pression s'accompagnant d'une vaso-constriction rénale peu marquée, a persisté et n'a disparu totalement qu'après deux nouvelles injections, celles-ci de 0,5 mg/kg, puis de 1 mg/kg d'acide yohimbique.

Notons que les effets hypertenseurs et vaso-constricteurs rénaux de l'occlusion carotidienne n'ont diminué qu'après la sixième injection d'acide yohimbique et ont même été faiblement augmentés après les deux premières injections de cette substance.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

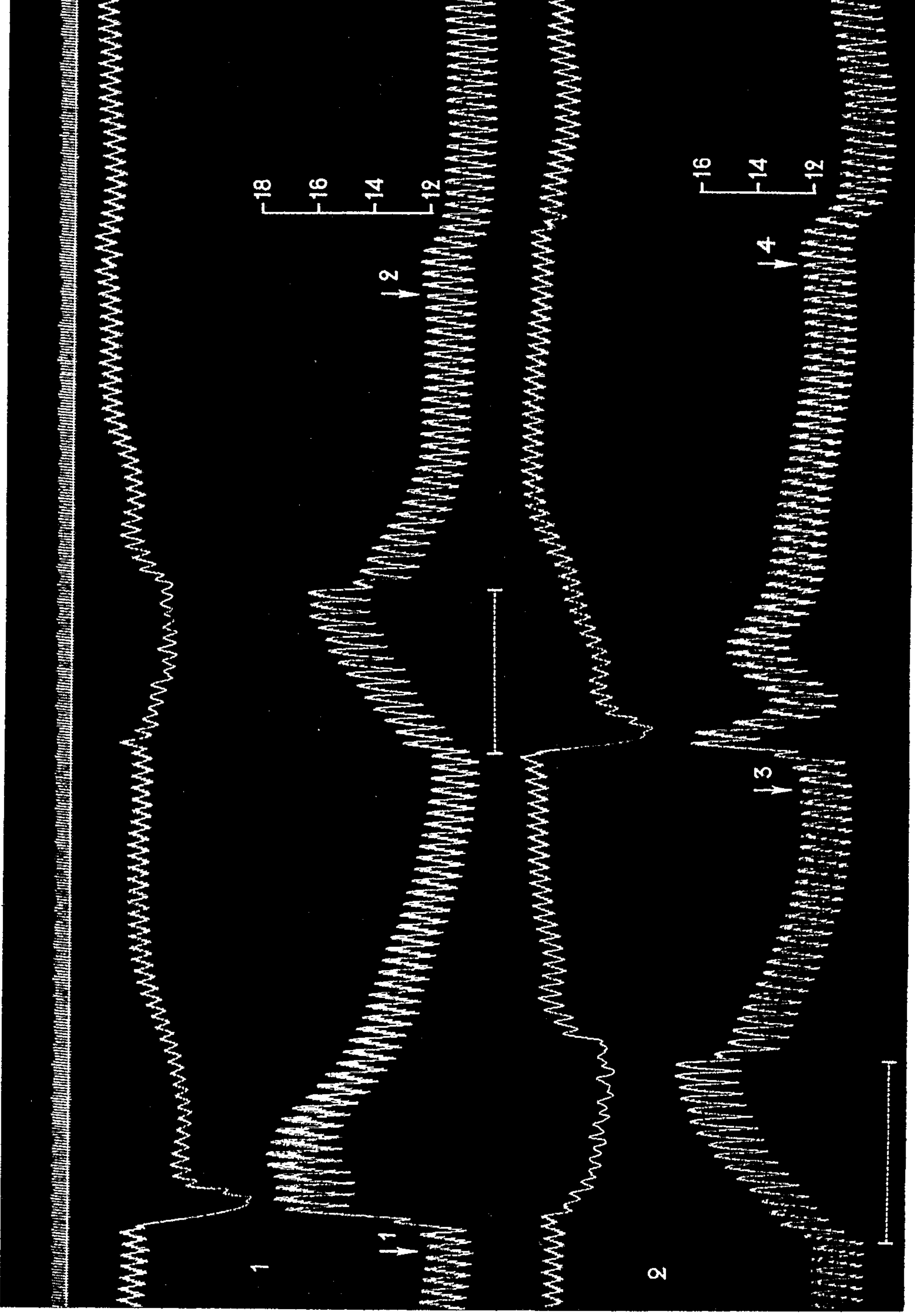


Fig. 1, 2 et 3. — Chien de 10 kg, chloralosé (12 cg/kg), bivagotomisé au cou et soumis à la respiration artificielle. 1[re] ligne : temps en secondes; 2[e] et 4[e] lignes : oncogramme; 3[e] et 5[e] lignes : tensiogramme carotidien. On a injecté dans la saphène, en 1, 3, 5, 7, 9, 11 et 13, 0,005 mg de bitartrate d'adrénaline pure de Hochst; en 2, 0,2 mg; en 4, 0,5 mg; en 6, 1 mg; en 8, 2 mg; en 10, 5 mg; en 12, 10 mg d'acide yohimbique. Entre les petits traits verticaux reliés par une ligne pointillée, on a occlus la carotide. Tracés réduits de 20 %.

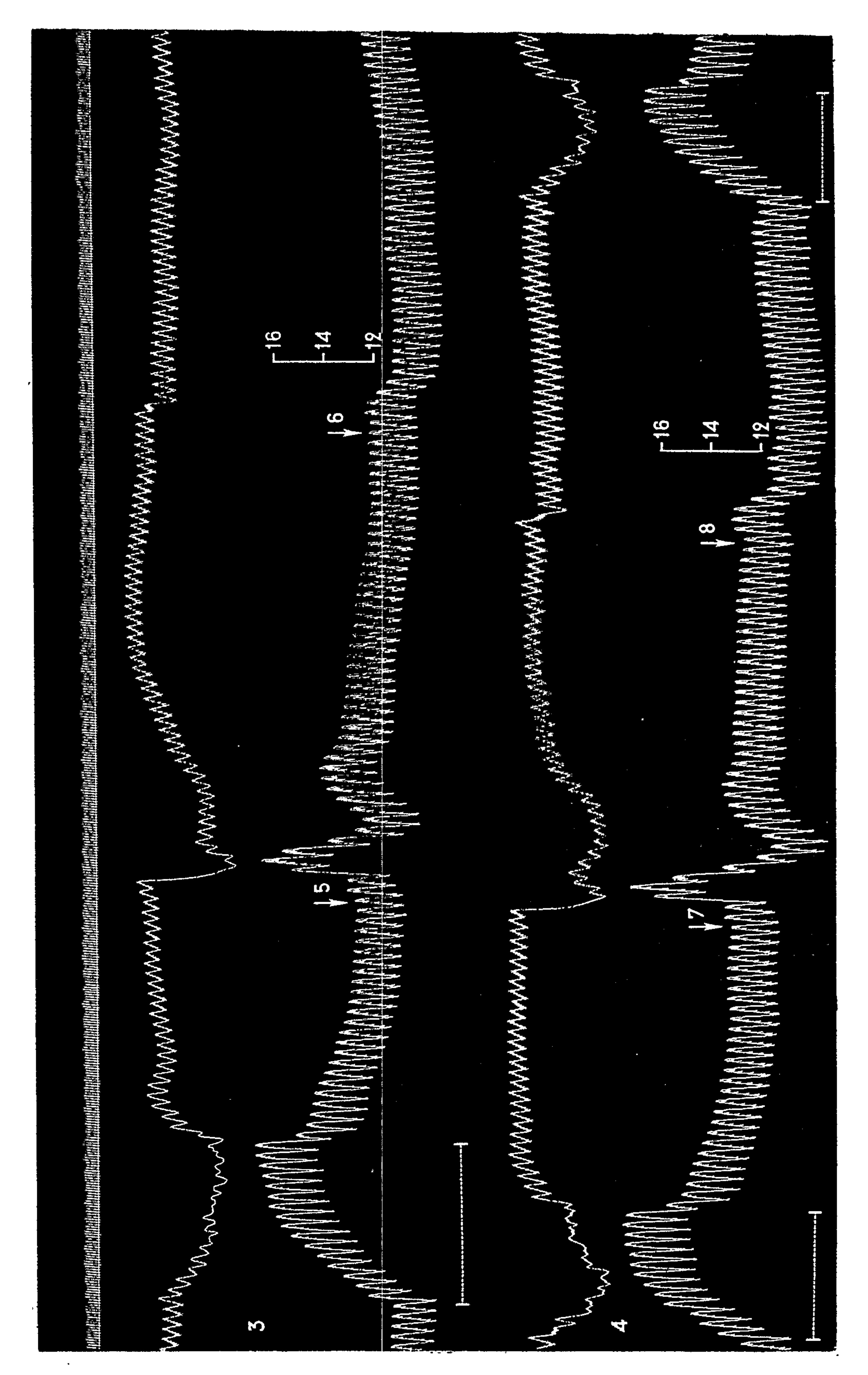


Fig. 2.

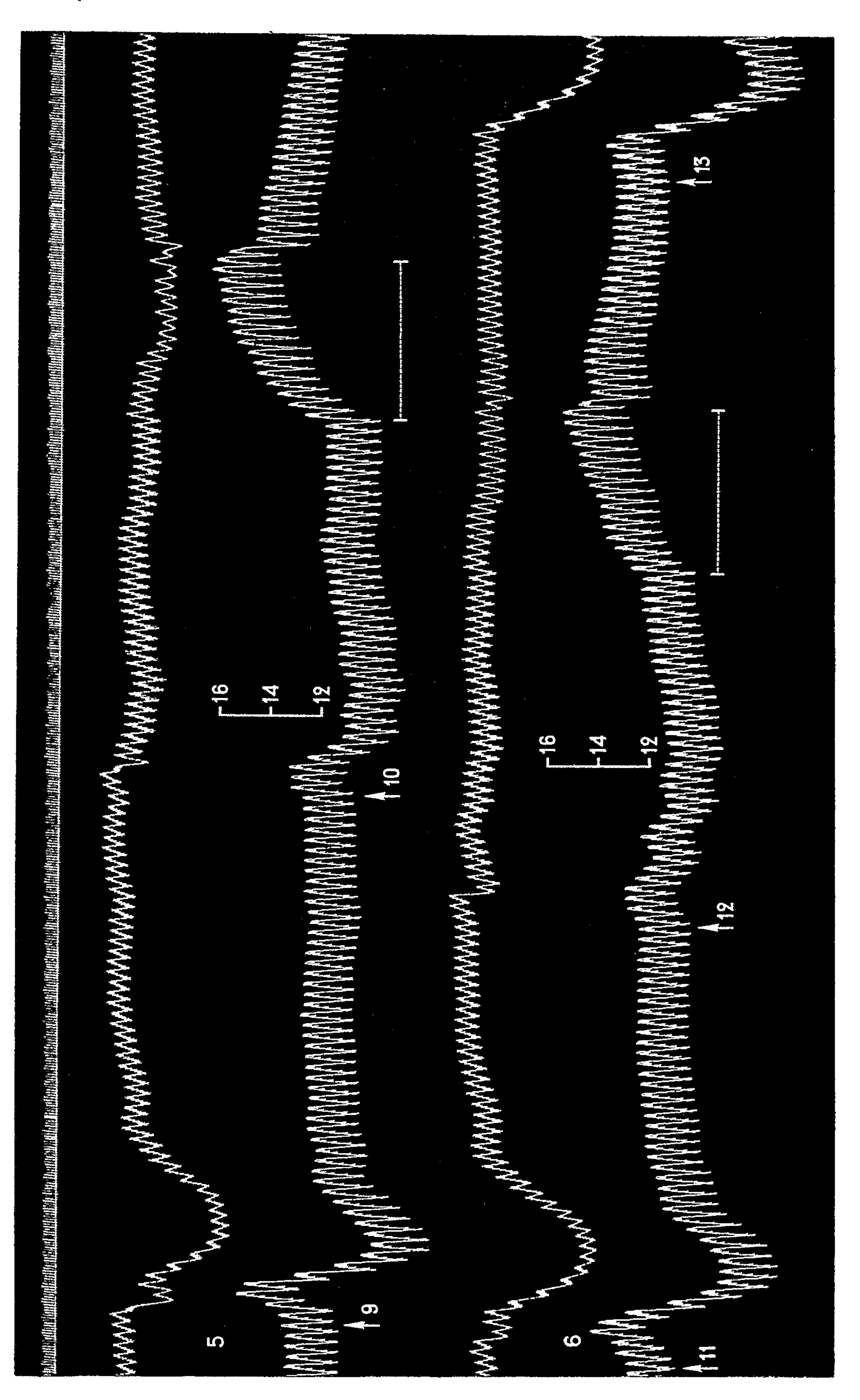


Fig. 3.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Le rôle de la puce du lapin de garenne* Spilopsyllus cuniculi (*Dale*, 1878) *dans la conservation du virus de la fièvre exanthématique boutonneuse méditerranéenne.* Note (*) de MM. **Paul Le Gac** et **Émile Arquié**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Avec la destruction du lapin de garenne par la myxomatose suivie de la disparition de la fièvre exanthématique boutonneuse méditerranéenne le rôle de réservoir de virus n'est plus à retenir, ni pour le chien ni pour la tique *Rhipicéphalus sanguineus*. Par contre la puce *Spilopsyllus cuniculi* conserverait au fond du terrier le virus prélevé sur le véritable réservoir de virus encore inconnu, peut-être un campagnol.

La fièvre exanthématique boutonneuse méditerranéenne est une rickettsiose, dont l'agent pathogène *Rickettsia conori* est transmis à l'Homme par la piqûre de la tique *Rhipicephalus sanguineus*.

Cette affection sévissait à l'état endémique sur tout le littoral méditerranéen; elle est en voie de disparition depuis une dizaine d'années, disparition due à la myxomatose qui, en détruisant le lapin de garenne (*Oryctolagus cuniculus*), a supprimé ce réservoir de virus.

L'épizootie a fait son apparition en 1952 sur la côte varoise et déjà l'année suivante la fièvre exanthématique boutonneuse n'atteignait plus que 25 % du nombre des cas observés au cours des années précédentes pour disparaître ensuite en deux ou trois ans.

Cette heureuse répercussion de la myxomatose a eu pour résultat de soulever un certain nombre de problèmes épidémiologiques du plus grand intérêt dont nous poursuivons l'étude depuis quelques années dans l'Estérel et dans les Maures.

Les Sociétés de Chasse importent chaque année quelques centaines de lapins provenant des départements du Cher et des Basses-Alpes. Cette importation n'a jusqu'à présent été suivie d'aucune résurgence de la fièvre exanthématique boutonneuse, que ce soit à la suite de la piqûre de tique, ou à celle de projection de liquide virulent au niveau de la conjonctive oculaire, comme cela est fréquent au cours des séances de détiquage des chiens.

Cette très importante constatation se trouve dès lors remettre en question le rôle de réservoir de virus attribué au chien et à la tique : puisque ces deux facteurs de contamination ne jouent plus aucun rôle dans la conservation du virus, où et comment le lapin se contaminait-il avant l'apparition de la myxomatose ? et l'éventualité d'un vecteur autre que la tique s'impose.

Nous reportant aux prospections que nous avions entreprises en 1948 sur la côte varoise ([1]), nous avons envisagé le rôle possible de la puce du lapin de garenne *Spilopsyllus cuniculi* (Dale, 1878) dans la conservation du virus.

a. Capture de Spilopsyllus cuniculi. — D'une façon générale, cette puce ne quitte qu'exceptionnellement le terrier, abandonnant toujours et immédiatement le lapin dès qu'il est abattu. Aussi cette capture ne peut-elle se faire qu'au cours de la chasse au furet, en ayant soin de recouvrir la bourse d'un sac de toile, une taie d'oreiller par exemple, dans laquelle on recueille bourse, lapin et puces. Grâce à ce procédé appliqué à l'orée du terrier, nous avons pu capturer dans les bois de Bozon (Var) un nombre suffisant de *Spilopsyllus cuniculi* pour poursuivre nos recherches.

b. Détermination du virus. — Dans un premier temps, les examens directs pratiqués systématiquement sur les broyats de ces puces après coloration au mélange de Macchiavello, ont mis en évidence la présence de rickettsies. Dans un deuxième temps, la technique pour la détection rapide des virus chez les ectoparasites basée sur l'absorption des agglutines a permis d'obtenir les résultats suivants ([2]) :

Fixation d'anticorps Nombre de dilutions, indice 2.			
T. H.	T. M.	B.	0.
2	3	1	0

Ces réactions de fixation des anticorps permettent de se rendre compte que *Spilopsyllus cuniculi* recueilli sur les lapins de garenne à Bozon (Var) fixe les anticorps épidémique, murin et boutonneux.

En déduction logique le lapin ne deviendrait réservoir de virus qu'après avoir été contaminé par sa puce *Spilopsyllus cuniculi* préalablement infectée sur un hôte encore inconnu mais vraisemblablement commensal du terrier et fort probablement un rongeur appartenant au genre campagnol.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

([1]) P. Le Gac, *Bull. Un. Fed. Nat. des med. de réserve*, n° 4, 1958, p. 127-139.

([2]) P. Le Gac, P. Giroud et J. Colas Belcour, *Bull. Soc. Path. exot.*, 51, 1958, p. 35.

CANCÉROLOGIE. — *Résistance à la transplantation tumorale induite par les ribosomes.* Note (*) de Mme **Fanny Lacour**, Mlle **Évelyne Nahon** et M. **Claude Verger**, présentée par M. Étienne Wolff.

L'immunisation de souris avec des cellules tumorales isologues ou autologues, altérées ou non, peut induire une résistance de l'hôte contre une greffe tumorale.

Au cours des dernières années il a été montré que l'injection répétée de ribosomes d'ascite de souris provoque chez le Lapin l'apparition d'anticorps antiribosomes réagissant également dans certains cas avec du RNA purifié [(1), (2)].

Il nous a paru intéressant dès lors de vérifier si l'immunisation des animaux avec une fraction cellulaire aussi bien définie que les ribosomes de cellules tumorales pourraient provoquer une résistance contre la transplantation de cellules tumorales.

Matériel et méthode. — Des souris Swiss mâles et femelles âgées de trois mois ont été immunisées d'une part avec des ribosomes provenant de cellules tumorales (groupe 1) et d'autre part avec des ribosomes isolés à partir de cellules embryonnaires (groupe 2). Un troisième lot identique qui n'a pas été immunisé a servi de témoin (groupe 3).

Les cellules tumorales provenaient d'une forme ascitique obtenue dans notre laboratoire en avril 1962 à partir d'une leucémie lymphoblastique transmissible souche Gamaleya I étudiée par Vera Parnes (3).

Dès le 2e passage, des souris de trois souches différentes PRI, C_3H et Swiss inoculées par nous avec une suspension de cellules leucémiques, ont présenté une forme ascitique pure sans modifications histologiques du foie et de la rate. Cette ascite ne présentant pas une étroite histocompatibilité n'est entretenue chez nous que sur une seule souche de souris Swiss depuis le 7e passage.

Nos tentatives de transmission de la tumeur par les extraits acellulaires, par les cellules spléniques, hépatiques ou par le sang total sont restées infructueuses.

Les cellules embryonnaires normales provenaient d'embryons de souris Swiss de 16 à 19 jours.

Immunisation. — Les ribosomes ont été isolés par la méthode de Takanami (4) et conservés à — 70°C en tampon phosphate 0,001 M, $MgSO_4$, 0,0005 M à pH 7,3.

Le rapport d'absorption en ultraviolet dans ce milieu était

$$A\frac{260}{230} = 1,5 \qquad \text{et} \qquad A\frac{260}{280} = 1,8.$$

Le rapport RNA (dosé par la méthode à l'orcinol) sur protéines (dosées par la méthode de Noessler) était en moyenne de 1.

La recherche de phospholipides était négative.

Après une première injection intrapéritonéale de 125 µg de ribosomes avec de l'adjuvant Freund, les souris ont reçu par voie intraveineuse des doses croissantes de ribosomes jusqu'à un total de 4 mg.

L'expérience est résumée dans le tableau ci-dessous. Les souris du groupe 1, 2 et 3 ont reçu une injection intrapéritonéale de $4 . 10^3$ cellules ascitiques VP deux semaines après la première injection immunisante. (Des expériences antérieures nous avaient montré en effet que l'inoculum d'un nombre supérieur de cellules tuait 100 % des souris.)

	Immunisation.	Nombre total de souris.	Nombre de souris mortes avec une ascite.
Lot 1...........	avec ribosomes de cellules d'ascite	18	2 (11 %)
» 2...........	avec ribosomes de cellules d'embryons	19	9 (47 %)
» 3...........	non immunisées	21	15 (71 %)

Différence très significative entre les lots 1 et 3 (p. 0,001).
Différence significative entre les lots 1 et 2 (p. 0,025).
Différence non significative entre les lots 2 et 3.

Le pourcentage de prises de la tumeur ascitique est donc six fois moindre chez les souris immunisées par les ribosomes de tumeur (groupe 1) que chez les témoins non immunisés (groupe 3). Cette différence est très significative.

Chez les souris immunisées avec les ribosomes de cellules embryonnaires (groupe 2) le pourcentage de prise est de 2/3 de celui du lot témoin et cette différence n'est pas statistiquement significative. Par contre la différence est encore significative entre ce groupe et le groupe 1 (souris immunisées par les ribosomes des tumeurs).

Ces expériences semblent indiquer que l'inoculation préalable des ribosomes d'ascite a induit chez des souris adultes une résistance spécifique à la transplantation de cellules tumorales ascitiques, alors que l'injection de ribosomes de cellules normales n'a pas augmenté d'une façon significative cette résistance.

Il est actuellement difficile de donner une interprétation du mécanisme de cette résistance. Les fractions ribosomales contiennent-elles le ou les antigènes responsables de ce phénomène d'immunité contre la greffe cellulaire ? Il n'est pas possible de l'affirmer de façon certaine, car nous ne pouvons pas exclure totalement l'hypothèse d'une contamination éventuelle de nos préparations par un virus oncogène bien que toutes nos tentatives de mise en évidence d'un virus dans l'ascite VP aient été négatives.

Des expériences complémentaires sont donc nécessaires pour prouver le rôle spécifique des ribosomes dans le phénomène de résistance, et pour mettre en évidence une différence antigénique qualitative entre les ribosomes de cellules tumorales et de cellules embryonnaires normales.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) F. LACOUR, J. HAREL, L. HAREL et J. HERMET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1161.
(2) F. LACOUR, J. HAREL, L. HAREL et E. NAHON, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2322.
(3) V. PARNES, *Bulletin Experimentalnii Biologii i Medizinii* (Moscou), 1, 1962, p. 86.
(4) M. TAKANAMI, *Biochim. Biophys. Acta*, 39, 1960, p. 318.

(Laboratoire d'Immunologie de l'Institut Gustave Roussy, Villejuif, Seine.)

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE SEPTEMBRE 1963.
(*Suite.*)

Société française de physique. *Bulletin*, n° 192, 1923, p. 270 : *Sur la limitation du spectre solaire ultraviolet*, par P. LAMBERT, GEORGES DÉJARDIN et D. CHALONGE; n° 203, 1924, p. 89 : *Spectres d'étincelle d'ordre supérieur*, par LÉON BLOCH, EUGÈNE BLOCH et GEORGES DÉJARDIN; n° 269, 1928, p. 139 : *Remarques sur les raies ultimes et les « spectres simplifiés »*, par GEORGES DÉJARDIN; n° 276, 1929, p. 69 : *Sur l'excitation des spectres du mercure en présence des gaz rares* (à propos d'un récent article de M. J. Stark), par GEORGES DÉJARDIN; n° 291, 1930, p. 67 : *Dispositif pour le contrôle du vide des lampes à incandescence*, par GEORGES DÉJARDIN et BRUYÈRE; n° 308, 1931, p. 88 : *Sur les propriétés photoélectriques des couches minces de métaux alcalins*, par GEORGES DÉJARDIN, Mlle R. SCHWÉGLER et M. WARIN; n° 330, 1932, p. 159 : *Contrôle radiographique des cathodes thermioniques à chauffage indirect*, par GEORGES DÉJARDIN et J. F. THOVERT; n° 332, 1932, p. 188 : *Présentation d'appareils*, par GEORGES DÉJARDIN et G. LIANDRAT; n° 339, 1933, p. 80 : *Cellules photoélectriques pour les radiations ultraviolettes*, par GEORGES DÉJARDIN et Mlle R. SCHWÉGLER; p. 75 : *Colorations superficielles des cathodes photoélectriques à l'oxyde de cæsium*, par GEORGES DÉJARDIN et R. LATARJET; n° 349, 1934, p. 15 : *Nouveau modèle de lampe à vapeur de mercure*, par GEORGES DÉJARDIN; n° 357, 1934, p. 108 : *Détermination directe de la courbe d'énergie de divers rayonnements par* GEORGES DÉJARDIN, et R. SCHWÉGLER; p. 111 : *A propos de l'enseignement élémentaire de l'électricité*, par GEORGES DÉJARDIN; n° 362, 1934, p. 158 : *Étude spectroscopique de la luminescence excitée par le roulement du mercure sur la paroi de verre d'une ampoule renfermant un gaz raréfié*, par GEORGES DÉJARDIN et R. SCHWÉGLER; n° 366, 1935, p. 19 : *Considérations générales sur l'emploi des rayonnements ultraviolets en biologie et en thérapeutique*, par GEORGES DÉJARDIN; n° 366, 1935, p. 20 : *Nouvelles lampes en quartz à vapeur de mercure. Distribution spectrale énergétique*, par GEORGES DÉJARDIN, L. HERMAN et R. SCHWÉGLER;

(*A suivre.*)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 OCTOBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

M. THÉODORE MONOD prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la section des Académiciens libres, par la mort de M. *Gaston Ramon*.

A la demande des auteurs :

le pli cacheté accepté en la séance du 5 août 1963 et enregistré sous le n° 14.615, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera imprimé dans les *Comptes rendus*;

le pli cacheté accepté en la séance du 2 janvier 1963 et enregistré sous le n° 14.352, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera classé.

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

— *Gabriel Bertrand* (1867-1962), par YVES RAOUL, *in* Bulletin de la Société de Chimie biologique.

— Commissariat à l'énergie atomique : Rapport n° 2259. *Étude expérimentale des règles de sélection découlant de l'existence de deux types de neutrinos*, par JEAN-MARC GAILLARD (Thèse, Paris).

— Id. Rapport n° 2276. *Influence du flux de chaleur et de la nature du gaz sur les coefficients d'échange et le frottement dans un tube cylindrique lisse*, par JACQUES PIERRE DELPONT (Thèse, Paris).

— Id. Rapport n° 2280. *Les réactions du magnésium et de ses alliages avec les gaz humides aux températures élevées*, par RAYMOND DARRAS (Thèse, Paris).

— Id. Rapport n° 2310. *Contribution à l'étude du procédé de la zone fondue verticale*, par MICHEL LENZI (Thèse, Paris).

— Université de Bordeaux : n° 122. *Étude expérimentale de l'anisotropie magnétique de la liaison localisée*, par JACQUELINE DE VILLEPIN (Thèse, Bordeaux).

— La Academia Mexicana de cirugia : *Su genesis y trascendencia*, par MANUEL A. MANZANILLA (XXX Aniversario Academico).

— Deutsche geodätische Kommission : bei der Bayerischen Akademie der wissenschaften : *Festschrift zur Hundertjahrfeier* (Der internationalen assoziation für geodäsie am 12, und 13, oktober 1962 in München).

— Karl-Marx-Universität Leipzig : *Beiträge zur tropischen und subtropischen Landwirtschaft und Tropenveterinärmedizin* (n° 1).

— Jerusalem Academic : *The Israel Annals of Psychiatry and related disciplines* (No. 1).

— William Marsh Rice University : *The Inauguration of Kenneth Sanborn Pitzer and Semicentennial Ceremonies* (October 10-13, 1962).

— Id. *Man Science, Learning and Education, the Semicentennial lectures.*

— University of Uppsala (Suède) : Institute for medical genetics : *The Pelger anomaly* (Genetic, cytologic and epidemiologic aspects of some data from Sweden), par EGGERT O. JOHANNSSON.

— University of Tokyo : Earthquake Research Institute : *Prediction of Earthquakes* (Progress to Date and Plans for Further Development).

PRÉSENTATION DE SAVANTS.

M. **LOUIS DE BROGLIE** signale la présence de M. **HIDEKI YUKAWA**, Professeur à l'Université de Kyoto, Prix Nobel de Physique.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à celui-ci et l'invite à prendre part à la séance.

DÉCÈS DE MEMBRES ET DE CORRESPONDANTS.

M. le **PRÉSIDENT** annonce le décès, survenu à Paris, le 17 octobre 1963, de M. **JACQUES HADAMARD**, Membre de la Section de Géométrie. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

La notice nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances.

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur M. Gaston Ramon, *Académicien libre*, par M. **Robert Debré** (*).

Un des plus illustres savants de la famille pasteurienne, un des bienfaiteurs des hommes et plus particulièrement des enfants, notre confrère **Gaston Ramon**, dont nous étions tous si fiers, est mort à l'âge de 77 ans, le 8 juin dernier.

Avec ce souci minutieux de mettre en ordre toute chose et cette fidélité dans l'amitié qui furent certains des traits de son noble caractère et parce que la pensée de la mort lui était familière depuis plusieurs années, il a exprimé, parmi ses dernières volontés, celle que je fusse chargé de rédiger pour l'Académie des Sciences la notice traditionnelle sur sa vie et ses travaux.

Permettez-moi d'exprimer à MM. les Secrétaires perpétuels et aux confrères de sa section, plus particulièrement à M. C. Bressou, toute ma reconnaissance pour avoir permis la réalisation de ce vœu et m'avoir donné une charge si émouvante et si lourde à la fois.

Gaston Ramon est né le 30 septembre 1886 dans un petit village de l'Yonne, Bellechaume, où il a demandé à être enseveli. Il n'oubliait jamais de dire qu'il était « natif de Bellechaume » lorsqu'il évoquait son enfance et sa jeunesse, le village bourguignon aux lisières de la Champagne, bâti à flanc de coteau, entouré de forêts silencieuses et dont la population a pendant des siècles — jusqu'à notre époque — vécu l'existence rude, repliée sur elle-même, de cultivateurs et manœuvriers se mariant entre eux. Les parents de G. Ramon n'étaient-ils pas cousins à la fois au troisième et au quatrième degré, issus d'une famille descendant d'espagnols immigrés dans le pays depuis 400 ans, d'où l'orthographe de son nom ?

Lorsqu'il parlait de son village, où chacun le connaissait et toute sa vie l'appela par son prénom, on sentait la profondeur de son amour de la terre et de ceux qui la travaillent à la mode ancienne, avec des instruments agricoles peu changés depuis l'antiquité jusqu'à l'heure présente. De cette origine, de ses retours pendant toute sa vie au village natal lui sont restés le goût, la connaissance de la nature et la sympathie pour les hommes, qui se développe parmi les meilleurs dans ces collectivités familières, à la vie simple.

Son père était boulanger à Sens et c'est de Sens qu'il allait le plus souvent qu'il le pouvait voir sa grand-mère paternelle à Bellechaume. Ces visites ont

illuminé sa vie d'enfant et d'adolescent qui fut dure, austère et en réalité assez triste. Aîné de cinq enfants, dont trois survécurent, il tenait de son père, mort il y a dix ans à 92 ans, le goût du travail, la ténacité, la probité et le désintéressement. Frêle, maladif, sujet dès le jeune âge à l'asthme qui le fit souffrir tout le long de son existence, le bambin trouvait long le chemin de l'école maternelle, puis de l'école communale. C'est là que l'instituteur remarqua cet enfant intelligent, laborieux, réfléchi et conseilla l'entrée au lycée. Que de belles vies de nos savants, parmi les plus illustres et notamment parmi les membres de l'Académie des Sciences, ont ainsi commencé : les parents artisans d'origine villageoise, l'instituteur primaire qui croit, à juste titre, que la partie la plus noble de sa tâche est de diriger vers le travail intellectuel les plus doués des enfants qu'on lui a confiés !

Après le baccalauréat, quelle carrière G. Ramon va-t-il choisir ? Il préfère à coup sûr celle qui lui permettra d'aborder des études scientifiques. Ce sont les conditions matérielles seules qui conduisirent G. Ramon à préférer l'École Vétérinaire à l'École de Pharmacie. C'est à l'École d'Alfort que peu à peu l'attrait pour la recherche va se révéler. Il obtient de travailler au laboratoire où l'on devait lui apprendre que « la valeur d'un dé à coudre » de formol dans un litre de lait suffit pour empêcher le lait de tourner.

En 1944 il a écrit : « C'est au cours de mes quatre années d'études à l'École Vétérinaire d'Alfort que j'ai commencé à m'intéresser aux travaux de laboratoire. Les stages que, durant cette scolarité, j'ai accomplis, en premier lieu dans le service de chimie, puis dans celui des maladies contagieuses, rendent compte, dans une certaine mesure, de la tendance des recherches que j'entrepris ultérieurement ».

Il ajoute : « Je n'ai jamais suivi un cours d'enseignement spécial de la microbiologie ou de l'immunologie théorique ou technique... ma formation est uniquement vétérinaire. C'est l'enseignement dispensé à Alfort qui a développé en moi le sens de l'observation et qui m'a donné le goût de l'expérimentation ».

En 1910 G. Ramon est introduit par son maître Henri Vallée auprès de M. Roux et est affecté en qualité de vétérinaire au service de production des sérums à l'Annexe de l'Institut Pasteur de Garches. Et tout va maintenant se dérouler. G. Ramon n'est pas destiné, dans ce poste, à l'investigation personnelle — comme il en gardait si profondément le désir secret — mais à l'accomplissement d'une besogne de sérologie pratique. Pendant dix ans, de 1911 à 1920, il immunise des milliers de chevaux, récolte des dizaines de milliers de litres de sérum antitétanique et antidiphtérique. Mais pendant cette période il regarde, observe et retient... pour plus tard. Un exemple démontre bien la marche de son esprit : la corrélation entre la présence d'abcès chez les chevaux au lieu d'injection de l'antigène et l'augmentation de la valeur antitoxique du sérum le conduira, plusieurs années après, à la découverte des adjuvants

non-spécifiques de l'immunisation. En 1915, M. Roux demande à Ramon d'ajouter un antiseptique aux sérums qu'on prépare pour les expédier aux ambulances. Quelle substance choisir ? Après bien des essais, G. Ramon propose le formol, qu'il devait ensuite employer pour conserver l'étalon de toxine diphtérique. Pendant cette longue période de noviciat scientifique, G. Ramon interroge M. Roux sur ses découvertes : avec ferveur il l'écoute. Dans le même temps il fréquente le laboratoire de Maurice Nicolle, apprenant une technique expérimentale impeccable, dans un laboratoire d'une tenue minutieusement parfaite.

Travailleur alors bien modeste, il exerce avec un enthousiasme inapparent son sens de l'observation, son goût de l'exactitude, son effort pour profiter des leçons de ses maîtres.

Au lendemain de la guerre de 1914-1918, G. Ramon obtient de MM. Roux et Martin l'autorisation d'installer un modeste laboratoire personnel dans une pièce voisine de son logement à l'Annexe de Garches.

Alors sont définitivement tracés les caractères fondamentaux de son travail et de sa vie. Il répond à sa vocation. N'est-il pas intéressant de la saisir à son départ? Notre ami regretté et confrère Henri Mondor avait voulu que, dans une collection d'ouvrages, fût étudié de près le moment où chez un homme de lettres ou de sciences l'appel vers la recherche a été entendu.

Ramon œuvre seul, réfléchit seul. Il désire n'employer que des techniques simples, se servir uniquement des instruments les plus communs. Et puis il est comme illuminé par la flamme de M. Roux. Il se place dans son ombre, fier de continuer son œuvre, de fonder ses essais sur les découvertes de M. Roux dont la pensée le guide. Il est aussi abrité par lui contre ses découragements, ses soucis, protégé contre sa timidité d'orgueilleux caché, sûr de sa valeur profonde. M. Roux de toute la fermeté de son caractère le soutient, l'exhorte, apaise ses doutes.

En 1922 et 1923, G. Ramon publie ses travaux fondamentaux — nous les exposerons plus loin — et livre, comme tout inventeur et tout découvreur, de difficiles combats pour faire admettre des faits ignorés ou nouveaux. Il est entré dans une voie difficile. L'histoire d'une vaccination est presque toujours une aventure dramatique : démontrer la valeur, l'innocuité, les qualités d'un vaccin aux savants, aux praticiens, aux autorités, au public n'est pas une tâche aisée. De cette bataille, ceux qui en furent les témoins n'ont pas oublié les péripéties.

Sans doute quelques essais, qui avaient du reste ou échoué complètement ou provoqué des accidents plus ou moins graves, avaient été tentés pour obtenir un vaccin contre la diphtérie; mais dans toutes ces tentatives, rien, absolument rien de comparable à la valeur méthodique, au travail impeccable et surtout à l'originalité de la découverte de G. Ramon! Cependant dans plusieurs pays, par vanité nationale, on voulait que

d'autres, qui n'y avaient pas droit, partagent avec lui la paternité du vaccin antidiphtérique et antitétanique. G. Ramon, si prompt à souffrir, supportait mal ces blessures. M. Roux lui écrit : « Ce qui me peine, c'est de sentir que vous vous rendez malheureux pour des incidents qui ne méritent pas qu'on s'y arrête. Résistez à ce penchant qui attristera votre vie, malgré tant de satisfactions dues à votre travail ». Ses amis, fiers alors de son œuvre salvatrice, associent leurs efforts. Je me souviens de longues promenades à Londres où, ayant été appelé à ses côtés dans un groupe de travail international, je devais après les séances lui répéter de négliger les vaines critiques, car la vérité avait été aux yeux de tous démontrée et lui redire une phrase de M. Roux : « Quand on fait un bon travail il faut élever son caractère à la hauteur de son œuvre scientifique et vivre dans la sérénité ».

Malgré ces discussions dont il se souciait fort, ce fut la belle époque de sa vie. Son nom devient célèbre, les bienfaits de son œuvre sont appréciés. Il se sent fier qu'une nouvelle victoire, magnifique, fille du génie de Pasteur, due à l'École de M. Roux, grâce à lui, triomphe. Stanley Banks proclame : « l'humanité a une grande dette de reconnaissance envers Ramon ». Il touche à la gloire.

La vie intime de G. Ramon, qui a épousé en 1917 une petite-nièce et filleule de M. Roux, se poursuit dans le calme de la modeste maison de l'Institut Pasteur de Garches. Entouré de rosiers qu'il cultive avec soin, aimé et protégé par une compagne délicate, discrète, respectueuse de sa pensée habituellement si secrète, entouré de ses trois charmants enfants, puis de son gendre et de ses belle-filles dont il dirige l'existence, il vit, enfermé chaque jour dans un laboratoire dont l'équipement reste traditionnel. Il a abandonné ses distractions préférées, ses promenades en forêt, la chasse, l'équitation; il se refuse presque tous les agréments de lecture ou de théâtre; il renonce aux voyages après son court séjour en 1927 aux Laboratoires Connaught, de Toronto, sa visite aux centres de bactériologie et de sérologie des États-Unis, où sa simplicité, sa bonne grâce, sa précision d'esprit ont frappé les savants, devenus ses admirateurs et amis pour la vie, enfin une brève rencontre en Italie avec son élève fidèle d'Antona. S'écoulent alors des années d'un labeur méthodique et précis avec ses collaborateurs, Ch. Zoeller, Grasset, Descombey, Nélis, Legroux, Laffaille, Lemetayer, son fidèle Richou. Il étend, complète, confirme ses premiers travaux. Parfois ses élèves et ses amis lui rendent visite à Garches, où ils reçoivent de G. Ramon et de sa femme l'accueil le plus gracieux. Dans leur souvenir, ils le revoient au milieu de ce cadre familial avec son beau visage aux traits fins, son regard bleu, ses manières douces, pleines de bonté et paraissant heureux. Pour lui-même point d'autre détente, si ce n'est une journée passée de temps à autre dans son village de Bellechaume et une promenade annuelle en Touraine où il me fait la joie de venir parler longuement de ses projets.

Cette vie retirée permet seule à ce scrupuleux de supporter le poids de ses responsabilités, car il continue comme par le passé à tout organiser dans le détail, tout contrôler par lui-même, confiant en lui seul pour l'accomplissement de chaque vérification, de chaque contrôle, tremblant à l'idée que l'anatoxine pourrait n'être pas préparée suivant les règles qu'il a établies et qu'une erreur — aux conséquences fatales — pourrait être commise.

Je ne pense pas que beaucoup d'inventeurs d'un vaccin ou d'un médicament aient ainsi veillé, eux-mêmes, du matin au soir pendant des années sur la préparation industrielle d'un produit largement livré à ceux qui en ont besoin.

Mais l'un après l'autre ses maîtres disparaissent : M. Roux, dont, comme nous tous, mais plus cruellement que personne, G. Ramon sent la perte — un vide immense s'est produit que rien ne pourra combler —; Albert Calmette qui l'aimait et l'appréciait et voulait faire de lui, à ses côtés, le sous-directeur de l'Institut Pasteur; nos illustres confrères : Jules Bordet, qui luttait plus que tout autre pour que lui fût accordé le Prix Nobel — injustement refusé —, Charles Nicolle qui traitait avec lui des grands problèmes, Madsen (de Copenhague), Zinsser (de Boston), Hirzfeld (de Varsovie). Il sent autour de lui une atmosphère de déférence et d'admiration. Les honneurs — qu'il sait apprécier — lui sont décernés : promotion au grade de Grand Officier dans la Légion d'honneur, décorations étrangères, élection à l'Académie de Médecine en 1934, enfin entrée à l'Académie des Sciences en 1941.

Dans le même temps les charges qui pèsent sur ses épaules deviennent plus nombreuses et plus lourdes : la direction de l'Annexe de Garches de l'Institut Pasteur, la direction de l'Institut Pasteur qu'il occupa de 1939 à 1941, sont pour lui des causes de soucis qui l'accablent, de difficultés dans les rapports humains, de besognes administratives qu'il accomplit avec scrupule et avec grand peine. Chaque obstacle augmente ses tourments, sa santé s'altère, son asthme constitutionnel s'accentue; l'allergie aux émanations provenant des cobayes entrave, puis arrête son travail personnel au laboratoire, les négligences ou les fautes offensantes de certains auteurs étrangers qui, par une injustice inacceptable, omettent de citer son nom comme il convient, le font profondément souffrir.

Plus que jamais il devient sensible aux grandes peines comme à de moindres contrariétés. Il s'enferme davantage en lui-même, mène une vie plus close en son foyer — ultime refuge. Il n'est jamais amer, mais souvent fatigué, un peu triste; les moments de détente et de sourire se font plus rares. Il se plonge dans son passé, revient sur ses travaux, en montre par ses communications successives la valeur et l'intérêt bienfaisant, il se retire dans son jardin secret où personne n'a jamais pénétré.

Lorsqu'un hommage lui est rendu dans telle ou telle cérémonie publique après le Prix V. Behring de l'Université de Marbourg (en 1912) et le prix

de l'Académie dei Lincei (en 1959), il donne, en répondant aux discours d'éloges, une sensation de fatigue et comme de résignation philosophique, ne négligeant pas d'évoquer de la façon la plus noble ses maîtres de l'École d'Alfort et de l'Institut Pasteur, dans la mémoire desquels il continue de vivre. Notre regretté confrère Leclainche l'appelle à la Direction de l'Office international des Épizooties en 1949, dont il se retire en 1959 pour une retraite définitive. Il refuse désormais d'entendre la voix de ceux qui voudraient le voir encore accepter des tâches actives, il n'accepte pas de présider l'Académie de Médecine où tous l'appellent. Il continue de lire, d'écrire, de réfléchir en penseur solitaire dans sa demeure personnelle qu'il a voulu établir à Garches. Atteint du mal qui devait l'emporter, il en pose le diagnostic et en fait le pronostic, retarde l'intervention. Celle-ci pratiquée, il se remet peu à peu et le jour, où il sent que les forces de vie vont triompher, en quelques heures une atteinte cardiaque le terrasse et le foudroie. Comme il l'avait désiré, seuls, sa femme et ses enfants, trois amis assistent à la levée de son corps.

* * *

L'œuvre de G. Ramon est bien bâtie. Essayons, dans la mesure où nous pouvons le faire, d'examiner comment elle fut construite.

Rudolph Kraus en 1897, après avoir décrit la propriété précipitante des sérums antimicrobiens vis-à-vis des filtrats microbiens, écrit : « La toxine diphtérique ne donne aucune réaction précipitante par l'addition d'antitoxine ». Bien plus tard, en 1916, Gay et Stone, en Amérique, signalent que les efforts des chercheurs et les leurs propres sont restés vains. Or G. Ramon, en 1922, à l'occasion d'études sur l'union de la toxine diphtérique et de l'antitoxine, fait apparaître une floculation au sein du mélange de toxine diphtérique et de sérum antitoxique. Bien plus, il démontre que l'apparition dans ces mélanges opalescents de fines particules qui s'agglomèrent en flocons est rigoureusement spécifique. Mieux encore il voit que, dans le premier tube, où sur une série de mélanges à quantités décroissantes de sérum, apparaît la floculation, il y a neutralisation ou mieux saturation réciproque aussi parfaite que possible des deux constituants. Ce phénomène a donné lieu à un grand nombre de travaux portant sur son mécanisme, ses modalités, son extension à différents mélanges, sa stabilité, etc., mais l'essentiel est sa valeur d'application, car la réaction de floculation permet de doser très rapidement à partir d'un des éléments fixes les qualités de l'autre, en particulier de déterminer la teneur d'un sérum antidiphtérique en unités antitoxiques et inversement de mesurer le pouvoir antigénique intrinsèque d'une toxine. La floculation allait conduire G. Ramon à la préparation des anatoxines. Nous allons voir de quelle manière.

Pour éviter les contaminations accidentelles au cours de la réalisation de l'épreuve, G. Ramon pense que le formol pourrait atténuer la toxicité du filtrat. Il constate que cette addition ne modifie pas la réaction de floculation. Il en conclut que la valeur antigène intrinsèque de la toxine n'est pas altérée. Il établit alors que l'addition du formol, en proportions et à une température définies, à la toxine diphtérique la rend parfaitement inoffensive pour le cobaye — animal si sensible —; ainsi la toxine est devenue un dérivé inoffensif, mais elle a conservé son pouvoir antigène. Alors on en peut déduire qu'elle est susceptible d'immuniser l'animal, sans déterminer d'offense, ce qui est immédiatement vérifié. Ce dérivé de la toxine diphtérique, qui possède toute la valeur floculante de la toxine dont il est issu, qui se montre d'une parfaite innocuité et est capable d'engendrer l'immunité par la production d'antitoxine chez l'animal, G. Ramon l'a nommé *anatoxine*. C'est le 16 décembre 1923 que M. Roux présenta à l'Académie des Sciences une Note intitulée : « Sur le pouvoir floculant et sur les propriétés immunisantes d'une toxine diphtérique rendue anatoxique (anatoxine) ».

Le caractère absolu de l'innocuité, la valeur immunisante vis-à-vis de toutes les souches de bacilles diphtériques d'où qu'elles proviennent, la résistance à la chaleur — contrairement à la labilité de la toxine — la stabilité dans le temps, l'irréversibilité, c'est-à-dire l'impossibilité pour le produit de retrouver une toxicité sont affirmés dans de nombreux travaux, non seulement de G. Ramon et son école, mais des savants du monde entier. Ces propriétés éminentes devaient conduire G. Ramon à proposer en 1923 son usage chez l'homme, après vérification personnelle de son innocuité.

En vérité, maintes tentatives avaient été faites pour vacciner l'homme contre la diphtérie, notamment par W. Park, à la suite de Behring, par des mélanges toxine-antitoxine qui étaient des mélanges ou neutres ou sur-neutralisés ou renfermant encore un faible excès de toxicité. Mais ces produits étaient imparfaits, sensibilisants, éventuellement dangereux et producteurs d'accidents.

La méthode de G. Ramon fut d'abord accueillie avec un certain scepticisme. On prétendit qu'elle n'était pas bien efficace ou qu'elle provoquait des désordres. Le temps s'est chargé de faire justice de ces critiques et l'on vit, au fur et à mesure que la valeur de la méthode s'affirmait, que ses détracteurs venaient réclamer le bénéfice de sa découverte en en déniant l'originalité et rapprochant l'anatoxine de la toxoïde d'Ehrlich (toxine naturellement ou artificiellement vieillie) qui, par injection aux animaux, ne donne à ceux-ci qu'un « fondement » d'immunité. Bientôt la méthode se répand — sauf quelques incidents insignifiants et au reste rarissimes, l'innocuité même chez les allergiques, même chez les tuberculeux, chez l'enfant à tout âge, chez la femme enceinte est constante. Le titrage des anticorps chez les vaccinés est précisé. La posologie (doses,

rythme des injections) est établie. Le rôle des injections de rappel qui réveillent très rapidement une immunité en voie d'affaiblissement est démontré. Les problèmes de l'âge de la vaccination, de l'écart de temps entre les injections, du pourcentage des sujets protégés par la première série d'injections (96 %) et de la bénignité habituelle des diphtéries exceptionnelles chez les vaccinés, de l'apparition et de la durée de l'immunité conférée, de la nécessité de l'emploi de vaccins contenant un taux élevé d'unités anatoxiques, de l'influence de l'immunisation spontanée occulte par le contact inapparent avec le bacille diphtérique sont approfondis. Avec Christian Zoeller la possibilité des vaccinations associées avec d'autres antigènes (vaccin antityphoparatyphoïdique) est établie, alors que la doctrine allemande de la concurrence des antigènes pouvait faire craindre un échec; le rôle des substances inertes que G. Ramon appelle les adjuvants de l'immunité (les vaccins adsorbés avec l'hydrate d'alumine en sont un exemple) est mis en évidence par des expériences de laboratoire et des essais contrôlés et valables sur des collectivités humaines.

La vaccination par l'anatoxine, répandue et appliquée à des millions d'êtres, fait reculer la maladie et la mort. Au Danemark, depuis 1955, en Suède, en Écosse, en Grande-Bretagne, depuis 1959, il n'y a plus de mort par diphtérie. En France, la moyenne annuelle des décès avant 1935 est de 3 000; en 1962, de 18. A Londres, 0 décès en 1954; à New-York, un décès au lieu de la moyenne annuelle de 1 200 avant 1925. Dans la Seine, 220 décès en moyenne annuelle avant 1925 et en 1962, 6 décès.

Quelles que soient les variations épidémiques spontanées, chacun reconnaît que la vaccination est essentiellement responsable de ces succès contre le fléau.

Au moins aussi importante est l'application de la méthode de G. Ramon à la lutte contre le tétanos. Avec de légères variantes la préparation de l'anatoxine tétanique est la même que celle de l'anatoxine diphtérique, possède les mêmes caractères biologiques et la même capacité protectrice. Or l'emploi simultané des deux anatoxines provoque comme une sorte de coopération dans l'action immunogène, on en vient donc à l'emploi de plus en plus répandu de la vaccination bianatoxique. Pour établir la valeur de la vaccination préalable contre le tétanos, l'épreuve de la deuxième Guerre Mondiale est décisive. Alors que, durant la première Guerre Mondiale, des milliers de blessés avaient succombé après d'atroces douleurs, le tétanos est inconnu dans l'Armée française, dans l'Armée américaine : 12 cas sur plusieurs millions de mobilisés, cependant que l'Armée allemande — qui n'avait pas été soumise à cette vaccination — payait encore un très lourd tribut au tétanos.

Le succès obtenu par l'action du formol sur les toxines diphtérique et tétanique devait pousser G. Ramon et aussi plusieurs auteurs à employer le même procédé sur d'autres toxines, botulinique, toxine des anaréobies de la gangrène gazeuse et aussi des poisons végétaux ou des poisons d'ori-

gine animale comme les venins de serpent. Enfin G. Ramon eut la joie de voir, comme il l'avait prédit, que le formol était efficace dans l'inactivation de certains virus, notamment celui de la poliomyélite, qu'on peut transformer ainsi en un vaccin inoffensif, ainsi que Salk l'a démontré il y a quelques années.

Les autres recherches de G. Ramon sur la production chez le cheval du sérum antidiphtérique, la préparation des sérums antitoxiques, l'approfondissement des connaissances biologiques et immunologiques concernant la diphtérie, la paralysie diphtérique expérimentale, la constitution de la toxine diphtérique, la nature de l'immunité antitoxique, le lieu d'origine des antitoxines suffiraient à faire la réputation d'un très grand chercheur. Mais si intéressantes soient-elles, elles s'effacent en quelque sorte devant les grandes découvertes que nous avons mises en lumière.

Bien des recherches modernes dans l'épidémiologie et l'immunologie dérivent des expériences et des déductions de G. Ramon. Mais c'est le bienfait inoubliable qu'il a rendu à l'humanité en l'aidant à lutter contre deux fléaux historiques, qui lui vaut une reconnaissance universelle et reste le fondement de sa gloire, dont les rayons éclairent la maison de Pasteur, qu'il aimait tant, l'Académie des Sciences et la France toute entière.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

ÉLECTIONS.

Dans la formation d'une liste de deux candidats à la Chaire d'Astrophysique théorique déclarée vacante au Collège de France, pour la première ligne, M. *Jean-Claude Pecker* obtient 50 suffrages contre 1 à M. *Gérard Wlérick*.

Pour la seconde ligne, M. *Gérard Wlérick* obtient 37 suffrages.

En conséquence, la liste présentée à M. le Ministre de l'Éducation nationale comprendra :

En première ligne .... M. **Jean-Claude Pecker.**
En seconde ligne .... M. **Gérard Wlérick.**

COMITÉ SECRET.

A 16 h 30 m l'Académie se forme en Comité Secret.

La séance est levée à 17 h 20 m.

R. C.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PHYTOPATHOLOGIE. — *Sur les réactions de défense chimique chez les Orchidées.* Note (*) de M. **Ernst Gäumann.**

Dans ses expériences classiques, Noël Bernard (1) a démontré que les tissus de bulbes d'Orchidées sont capables de lutter contre une infection de certains champignons mycorrhiziques par des réactions chimiques de défense.

Ces dernières années, il fut possible de déterminer chez *Orchis militaris* L. et *Loroglossum hircinum* (L.) Rich. la nature chimique de ces substances formées lors de ces réactions de défense.

Ces deux espèces synthétisent simultanément deux substances, l'orchinol et l'hircinol. *Orchis militaris* produit 50 à 100 fois plus d'orchinol que d'hircinol et *Loroglossum hircinum* environ 100 fois plus d'hircinol que d'orchinol. *Ophrys arachnitiformis* Gren. et Phil. et *Ophrys araneifera* Huds. synthétisent également deux substances anti-infectionnelles dont nous ne connaissons pas encore la structure. Ces deux substances ne sont identiques ni à l'orchinol, ni à l'hircinol.

La formule brute de l'*orchinol* est $C_{16}H_{16}O_3$. C'est un dihydrophénanthrène de constitution 1 [Hardegger, Schellenbaum et Corrodi (2); Hardegger, Biland et Corrodi (3)]; les deux groupes méthoxy sont en position 2 et 4, le groupe hydroxyle se trouve probablement en position 7.

L'*hircinol* a pour formule $C_{15}H_{14}O_3$; très parent de l'orchinol, il possède le même noyau, mais, par contre, les groupes fonctionnels sont formés par un groupe méthoxy et deux groupes hydroxyles dont les positions respectives ne sont pas encore connues [Urech, Fechtig, Nüesch et Vischer (4)].

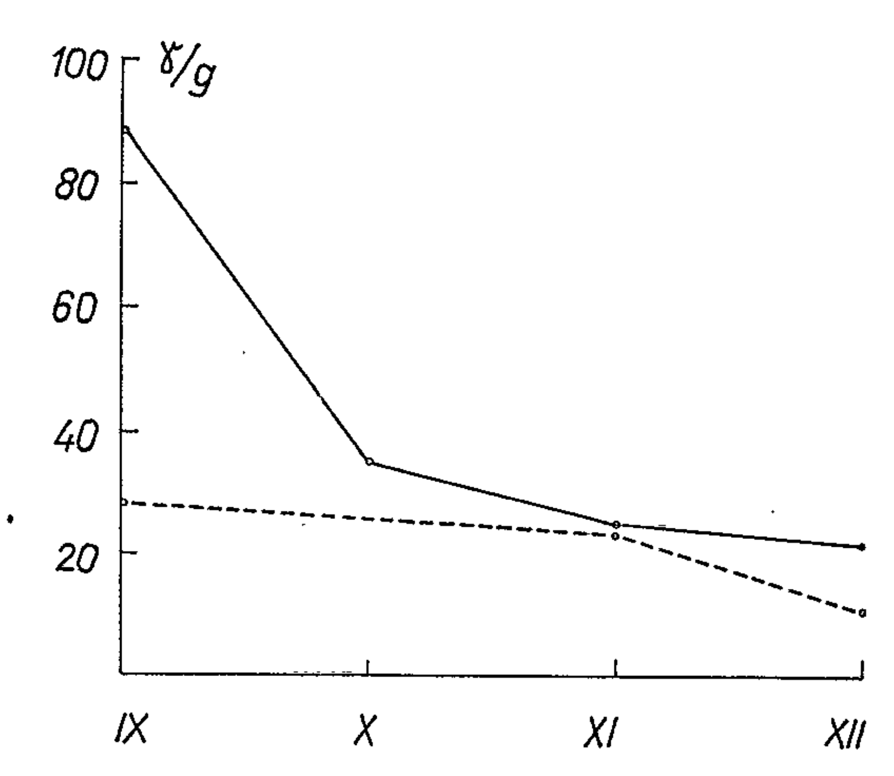
HO
CH_3O OCH_3

(I) Orchinol.

Dans la présente publication, nous traiterons trois problèmes biologiques qui se posent de manière identique chez *Orchis militaris* pour l'orchinol et chez *Loroglossum hircinum* pour l'hircinol. Cependant, *Loroglossum hircinum* nous permettra grâce à la grosseur de ses bulbes d'étudier quantitativement ces problèmes.

a. La formation spontanée de substances de défense dans les tissus de bulbes d'Orchidées. — Les substances de défense formées dans les tissus de bulbes d'Orchidées représentent-elles des sous-produits du métabolisme cellulaire normal ? Ou bien leur genèse est-elle induite par une irritation extérieure ?

Dans des bulbes intacts et non infectés de *Loroglossum hircinum* on ne décela aucune trace d'hircinol quand bien même l'expérience portait sur 1 kg de tissus. La limite de détermination de l'hircinol par chromatographie sur papier atteint 0,6 γ. Seuls les bulbes contaminés contiennent de l'hircinol dans les tissus *périphériques* et ceci jusqu'à une profondeur d'environ 4 mm. Les tissus stériles du centre en sont par contre régulièrement dépourvus. *Par conséquent, l'hircinol n'est pas un sous-produit*



Décalage saisonnier de l'induction traumatique et microbienne de formation d'hircinol dans les tissus de bulbes de *Loroglossum hircinum*.

Courbe tr. : Formation de l'hircinol *induit traumatiquement. Courbe Rhiz.* : Formation de l'hircinol par *induction microbienne* (par un extrait d'action antigène de *Rhizoctonia versicolor*). Ordonnée : Teneur moyenne d'hircinol exprimée en gammas par gramme de poids frais de tissus de bulbes. Abscisse : Époque d'expérimentation (mois).

du métabolisme cellulaire normal (de même que pour l'orchinol dans les tissus intacts d'*Orchis militaris*) *mais se forme uniquement en réponse à une irritation extérieure.*

b. L'induction microbienne et traumatique des substances de défense. — Cette irritation spécifique vient-elle seulement des produits métaboliques de microorganismes spécifiques, en particulier des champignons mycorrhiziques (induction microbienne) ou bien peut-elle avoir lieu en l'absence de microorganismes, par une simple blessure (induction traumatique) ?

Pour éclaircir cette question, on découpa aseptiquement des fragments de bulbes de *Loroglossum hircinum* d'environ 12 g qu'on déposa sur de la laine de verre en erlenmeyer contenant de l'eau stérile, laissant incuber le tout à 24°C pendant 6 jours. Les contrôles analysés en début d'expérience ne fournirent pas d'hircinol. Après 6 jours d'incubation, nous avons

trouvé une teneur moyenne de 2,7 γ d'hircinol par gramme de tissus frais. Ceci nous prouve que l'hircinol peut être *induit traumatiquement*. Son induction repose probablement sur le fait que l'irritation part des cellules blessées et se communique aux cellules voisines. *Nous trouvons ainsi dans les bulbes d'Orchidées une induction microbienne et une induction traumatique des substances de défense.*

Afin de mettre en évidence, dans les mêmes conditions d'expérience, l'induction microbienne de l'hircinol, nous avons établi un essai parallèle. A cet effet, nous avons combiné sur gélose nutritive en boîte de Pétri des fragments de bulbes stériles avec le champignon mycorrhizique *Rhizoctonia versicolor* Müll. et Nüesch. Après 6 jours d'incubation, la teneur d'hircinol s'éleva à 57 γ par gramme de tissus frais. Ainsi il y aurait en gros 20 fois plus d'hircinol que ce que le bulbe forme *ceteris paribus* à la suite d'un traumatisme.

Malgré la faible quantité d'hircinol induite traumatiquement dans les bulbes de *Loroglossum hircinum* (et de manière analogue dans les tissus de bulbe d'*Orchis militaris*), il ne faut pas sous-estimer son importance biologique. Les 2,7 γ d'hircinol, déterminés par gramme de tissus frais, ne représentent pas la concentration *à l'endroit blessé*, mais correspondent à une valeur moyenne du fragment de bulbe. Dans la zone de la blessure, la concentration en hircinol est sans aucun doute bien plus élevée et dépasse de loin la concentration nécessaire à inhiber la croissances des agents putréfiants.

Ce phénomène peut être d'importance vitale pour le bulbe d'Orchidée. En effet, ce dernier n'est entouré que d'un épiderme mince et délicat qui ne lui garantit pas une protection permanente, comme pour les tubercules de pomme de terre qui sont entourés d'un épiderme compliqué garantissant une protection efficace contre les agents physiques et chimiques extérieurs. Dans le sol, les bulbes d'Orchidées sont souvent endommagés par des insectes phytophages; ces derniers créent des portes d'infection par lesquelles pénètre n'importe quel agent putréfiant non spécifique, par conséquent non antigène. C'est alors que cette particularité qu'offre le bulbe blessé de synthétiser des substances de défense antiinfectionnelles polyvalentes permettra de fermer biologiquement cette porte d'infection ouverte traumatiquement.

c. Variations saisonnières du niveau de réaction de défense chez les bulbes d'Orchidées. — Si au cours de l'année nous testons en boîte de Pétri les réactions de défense induites en combinant des fragments de bulbes d'*Orchis militaris* ou de *Loroglossum hircinum* avec un champignon mycorrhizique, ce n'est qu'à partir de la mi-octobre que nous pouvons observer de belles zones d'inhibition de croissance. En août et septembre l'essai s'avère moins concluant et peut être parfois négatif et cela même si les bulbes ont atteint la grosseur normale.

Ce décalage ontogénique du niveau de réaction peut être examiné quantitativement chez *Loroglossum hircinum*. Malheureusement, l'essai n'a pu débuter qu'en septembre, car dans l'année en question, en août, les bulbes n'étaient pas assez volumineux pour que nous puissions prélever des fragments de tissus assez gros et non contaminés, par conséquent dépourvus d'hircinol. De ce fait, notre série d'essais débuta au moment où le niveau de réaction est maximal. Ainsi nous n'avons pu illustrer que la phase de décroissance de la formation de l'hircinol. D'autre part, il ne fut pas possible de poursuivre nos essais au-delà du Nouvel An, car la contamination des bulbes dans le sol était trop élevée.

Pour étudier le *décalage ontogénique de l'induction traumatique de formation d'hircinol,* nous avons prélevé aseptiquement des cylindres de tissus qu'on incuba en culture agitée en erlenmeyer dans une solution de tampon phosphaté 0,06 m. Après 6 jours d'incubation, les fragments de bulbe furent analysés quant à leur teneur en hircinol. En septembre, la teneur moyenne en hircinol était de 28 γ par gramme de tissus, en novembre 23,5 γ et en décembre 11 γ.

Sous les mêmes conditions d'expérience l'induction traumatique de l'hircinol fut 2,5 fois plus grande en septembre qu'en décembre pour des bulbes de *Loroglossum hircinum.*

Le niveau de faculté de réaction des tissus de bulbes de Loroglossum hircinum *envers une irritation traumatique dépend donc du stade de développement et de plus de la saison de l'année.*

Cette faculté de réaction diminue de plus de moitié au cours des mois de septembre à décembre, c'est-à-dire pendant la période de croissance des bulbes.

Afin d'étudier le décalage ontogénique de *l'induction microbienne de formation d'hircinol*, nous avons établi parallèlement à l'essai précédent une série de fragments de bulbes incubés en culture agitée dans un filtrat de culture antigène récolté d'un extrait de *Rhizoctonia versicolor*. Pour le groupe de septembre, la teneur moyenne d'hircinol fut de 89 γ par gramme de tissus frais. Nous avons dans ce cas seulement trois fois plus d'hircinol que dans l'essai parallèle d'induction traumatique. En octobre, la teneur en hircinol tomba à 35 γ, en novembre à 25 γ et en décembre à 21,3 γ. Ainsi en décembre elle atteignit *ceteris paribus* le quart de la valeur de septembre.

Le décalage ontogénique de l'intensité de la réaction de défense des tissus de bulbes de *Loroglossum hircinum* n'est pas seulement valable pour l'induction traumatique, mais aussi pour l'induction microbienne de la formation d'hircinol. Ce décalage est plus prononcé pour l'induction microbienne que pour l'induction traumatique.

Ce résultat a pour conséquence qu'on ne peut comparer que des essais effectués à courts intervalles et qu'on devrait si possible toujours déterminer le niveau d'induction traumatique de la formation d'hircinol.

(*) Séance du 14 octobre 1963.
(1) *Ann. Sc. Nat., Bot.*, 14, 1911, p. 221-234.
(2) *Helv. chim. Acta*, 46, 1963, p. 1171-1180.
(3) *Ibid.*, 46, 1963, p. 1354-1360.
(4) *Ibid.*, 1963 (sous presse).

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

ALGÈBRE. — *Relations d'équivalence dans un annoïde. Définition des sous-annoïdes. Propriétés de transport et de respect dans les annoïdes.* Note (*) de M. **Léonidas Konguetsof**, présentée par M. Gaston Julia.

On définit et l'on étudie, dans un annoïde A, un certain nombre de relations d'équivalence, moins fines ou plus fines que la relation d'addibilité $\#$. On continue à étudier les annoïdes en introduisant les sous-annoïdes et en démontrant certaines propriétés que nous appelons propriétés de transport et propriétés de respect.

1. Nous conservons les notations de (1).

Soit A un annoïde, sans diviseurs de zéro. Les relations binaires $\mathcal{R}_1$ et $\mathcal{R}_2$ définies dans A par :

$$a\mathcal{R}_1 b \text{ si et seulement si } ax \# bx, \quad \forall x \in A;$$
$$a\mathcal{R}_2 b \text{ si et seulement si } xa \# xb, \quad \forall x \in A,$$

sont des relations d'équivalence dans $A^* = A - \{o\}$, et dans A, elles sont moins fines que l'addibilité. La relation $\mathcal{R}_3$ définie dans A par

$$a\mathcal{R}_3 b \text{ si et seulement si } a^n \# b^n, \quad \forall n \in N$$

(N, ensemble des entiers naturels) est une relation d'équivalence dans $A^* = A - \{o\}$ et dans A, elle est plus fine que l'addibilité.

2. Soient A un annoïde, une partie X de A, et un élément $b \in A$. Considérons les parties Y_1, Y_2, Y_3 définies par

$$Y_1 = \{x;\ x \in A,\ ax \# b,\ \forall a \in X\};$$
$$Y_2 = \{x;\ x \in A,\ xa \# b,\ \forall a \in X\};$$
$$Y_3 = \{x;\ x \in A,\ ax \# b,\ xa \# b,\ \forall a \in X\},$$

et les applications f_1, f_2, f_3 de $\mathfrak{P}(A) \times A$ dans $\mathfrak{P}(A)$ définies par

$$f_1: \ (X, b) \to Y_1, \qquad f_1[(X, b)] = Y_1;$$
$$f_2: \ (X, b) \to Y_2, \qquad f_2[(X, b)] = Y_2;$$
$$f_3: \ (X, b) \to Y_3, \qquad f_3[(X, b)] = Y_3;$$
$$f_i[(\emptyset, b)] = A \qquad (i = 1, 2, 3).$$

Proposition 1. — *Les relations binaires $\mathcal{R}_4$, $\mathcal{R}_5$, $\mathcal{R}_6$ définies dans* A *par*

$$a\mathcal{R}_4 b \text{ si et seulement si } f_1[(X, a)] = f_1[(X, b)], \quad \forall X \subseteq A;$$
$$a\mathcal{R}_5 b \text{ si et seulement si } f_2[(X, a)] = f_2[(X, b)], \quad \forall X \subseteq A;$$
$$a\mathcal{R}_6 b \text{ si et seulement si } f_3[(X, a)] = f_3[(X, b)], \quad \forall X \subseteq A,$$

sont des relations d'équivalence dans A *qui coïncident avec l'addibilité dans* $A^* = A - \{o\}$, *si* $A^2 \neq \{o\}$.

Théorème 1. — *Dans un annoïde* A, *la classe* C_0 *de* O *modulo l'une des relations d'équivalence* $\mathcal{R}_4$, $\mathcal{R}_5$, $\mathcal{R}_6$, *si elle n'est pas réduite à* $\{0\}$, *coïncide avec une classe d'addibilité.*

3. Soit un annoïde A et une partie $X \subseteq A$. Considérons les parties Z_1, Z_2, Z_3 de A définies par

$$Z_1 = \{x;\ x \in A,\ ax \neq a,\ \forall a \in X\};$$
$$Z_2 = \{x;\ x \in A,\ xa \neq a,\ \forall a \in X\};$$
$$Z_3 = \{x;\ x \in A,\ ax \neq a,\ xa \neq a,\ \forall a \in X\} = Z_1 \cap Z_2$$

et les applications g_1, g_2, g_3 de $\mathfrak{P}(A)$ dans $\mathfrak{P}(A)$ définies par

$$g_1 :\ X \to Z_1,\qquad g_1(X) = Z_1;$$
$$g_2 :\ X \to Z_2,\qquad g_2(X) = Z_2;$$
$$g_3 :\ X \to Z_3,\qquad g_3(X) = Z_3;$$
$$g_i(\emptyset) = A\qquad (i = 1, 2, 3).$$

Les relations binaires $\mathcal{R}_7$, $\mathcal{R}_8$, $\mathcal{R}_9$ dans A, définies par

$$a\mathcal{R}_7 b \text{ si et seulement si } g_1(\{a\}) = g_1(\{b\});$$
$$a\mathcal{R}_8 b \text{ si et seulement si } g_2(\{a\}) = g_2(\{b\});$$
$$a\mathcal{R}_9 b \text{ si et seulement si } g_3(\{a\}) = g_3(\{b\}),$$

sont évidemment des relations d'équivalence, et

$$\mathcal{R}_7 \cap \mathcal{R}_8 \subseteq \mathcal{R}_9.$$

Proposition 2. — *Si l'annoïde* A *ne possède pas de diviseurs de zéro, la relation d'addibilité dans* $A^* = A - \{0\}$ *est plus fine que chacune des relations d'équivalence* $\mathcal{R}_7$, $\mathcal{R}_8$, $\mathcal{R}_9$ (*restreintes à* A^*).

4. Soient un annoïde A et une partie X de A. Considérons la partie T de A, définie par

$$T = \{x;\ x \in A,\ ax \neq xa,\ \forall a \in X\}$$

et l'application h de $\mathfrak{P}(A)$ dans $\mathfrak{P}(A)$ définie par

$$h :\ X \to T,\qquad h(X) = T,\qquad h(\emptyset) = A.$$

La relation binaire $\mathcal{R}_{10}$, définie dans A par

$$a\mathcal{R}_{10} b \text{ si et seulement si } h(\{a\}) = h(\{b\})$$

est évidemment une relation d'équivalence.

Proposition 3. — *Si l'annoïde* A *n'a pas de diviseurs de zéro, la relation d'équivalence* $\mathcal{R}_{10}$ *restreinte à* $A^* = A - \{0\}$ *est moins fine que la relation d'addibilité.*

5. La relation $\mathcal{R}_{11}$ définie dans un annoïde A par

$$a\mathcal{R}_{11} b \text{ si et seulement si } \{x;\ x \in A,\ ax = xa\} = \{x;\ x \in A,\ bx = xb\}$$

est évidemment une relation d'équivalence. La classe de O modulo l'équivalence $\mathcal{R}_{11}$ est le *centre de l'annoïde* A, c'est-à-dire

$$\{x;\, x \in A,\ ax = xa,\ \forall a \in A\}.$$

6. Si A est un annoïde, toute partie $\mathfrak{A}$ de A non vide, qui vérifie les conditions suivantes :

1° $a,\ b \in \mathfrak{A},\quad a \# b\,(A) \quad\Rightarrow\quad a \# b\,(\mathfrak{A})$

($a + b$ est le même élément dans $\mathfrak{A}$ que dans A);

2° $a,\ b \in \mathfrak{A},\ a \# b \quad\Rightarrow\quad a - b \in \mathfrak{A}$;

3° $a,\ b \in \mathfrak{A} \quad\Rightarrow\quad a.b \in \mathfrak{A}$

satisfait aux axiomes des annoïdes.

Définition 1. — Le sous-ensemble $\mathfrak{A}$ sera appelé *sous-annoïde* de A. La famille Θ des sous-annoïdes d'un annoïde A, est une *famille de Moore.*

7. Soit un annoïde A et un élément $b \in A$. On dit que l'élément x est *transporteur à droite de* $a \in A$ *par rapport à* b si $ax \in R_b$, on dit que x est *transporteur à gauche de* a *par rapport à* b *si* $xa \in R_b$. Si $x \in A$ est transporteur à droite et à gauche de a par rapport à b, alors x est dit *transporteur bilatère* ou simplement *transporteur de l'élément* a *par rapport à* b.

Considérons les sous-ensembles H_d, H_g de A, définis par

$$H_d = \{x;\, ax \# b,\ \forall a \in A\};$$
$$H_g = \{x;\, xa \# b,\ \forall a \in A\},$$

qui ne sont vides pour aucun $b \in A$, puisqu'ils contiennent l'annulateur O de A.

Appelons *transporteur à droite de l'annoïde* A *par rapport à* b le sous-ensemble H_d, *transporteur à gauche de l'annoïde* A *par rapport à* b le sous-ensemble H_g.

Proposition 4. — *Le transporteur à droite* H_d *et le transporteur à gauche* H_g *d'un annoïde* A *par rapport à l'élément* $b \in A$, *sont des sous-annoïdes de* A.

Proposition 5. — *Dans un annoïde* A, *sans diviseurs de zéro, si un élément* x *est transporteur à droite (resp. à gauche) d'un élément* $a \neq 0$ *par rapport à* b, x *est transporteur à droite (resp. à gauche) par rapport à* b *pour tout élément* a' *addible avec* a.

Proposition 6. — *Dans un annoïde* A, *sans diviseurs de zéro, si un élément* $x \neq 0$ *est transporteur à droite (resp. à gauche) d'un élément* $a \in A$ *par rapport à* b, *tout élément* x' *addible avec* x, *est transporteur à droite (resp. à gauche) de* a *par rapport à* b.

Proposition 7. — *Soit* $\mathcal{F}$ *une famille de parties* X *d'un annoïde* A, *telle que* $\{0\} \in \mathcal{F}$ *et* $\bigcup_{X \in \mathcal{F}' \subseteq \mathcal{F}} X \in \mathcal{F}$. *La famille* $\mathcal{F}_1$ *de parties* Y *de* A, *définies par*

$$Y = \{x;\, ax \# b,\ \forall a \in X\},$$

où $X \in \mathcal{F}$ *est une famille de Moore.*

8. Soit un annoïde A et un élément $a \in A$. On dit que l'élément $x \in A$ *respecte à droite a* si $ax \in R_a$ et que x *respecte à gauche a* si $xa \in R_a$. Si l'élément x respecte à droite et à gauche l'élément a, on dit alors que x *respecte a*. L'ensemble des éléments qui respectent à droite tous les éléments d'un annoïde A ($\{x;\ x \in A,\ ax \in R_a,\ \forall a \in A\}$) s'appelle le *sous-ensemble respectant à droite* l'annoïde A. On définit de même le *sous-ensemble respectant à gauche* l'annoïde A, et le *sous-ensemble respectant* A.

Considérons les sous-ensembles A'_d, A'_g de A, définis par

$$A'_d = \{x;\ ax \not\!\!\mathrel{\#} a,\ \forall a \in B \subseteq A\};$$
$$A'_g = \{x;\ xa \not\!\!\mathrel{\#} a,\ \forall a \in B \subseteq A\}.$$

Proposition 8. — *Dans un annoïde* A, *sans diviseurs de zéro, les sous-ensembles* A'_d, A'_g *de* A, *sont des sous-annoïdes.*

Proposition 9. — *Dans un annoïde* A, *sans diviseurs de zéro si*

$$A_d = \{x;\ x \in A,\ ax \in R_a,\ \forall a \in A\} \quad et \quad A_g = \{x;\ x \in A,\ xa \in R_a,\ \forall a \in A\},$$

alors

$$(1) \qquad x \in A_d,\quad x \neq 0,\quad x \not\!\!\mathrel{\#} y \quad \Rightarrow \quad y \in A_d;$$
$$(2) \qquad x \in A_g,\quad x \neq 0,\quad x \not\!\!\mathrel{\#} y \quad \Rightarrow \quad y \in A_g.$$

9. De la proposition 9 résulte que

$$(3) \qquad x \in A_d,\quad x \neq 0 \quad \Rightarrow \quad R_x \subseteq A_d;$$
$$(4) \qquad x \in A_g,\quad x \neq 0 \quad \Rightarrow \quad R_x \subseteq A_g.$$

Nous avons les cas suivants pour les A_d, A_g :

I. $A_d = A_g = \{0\}$;

II. Il existe $x \in A_d$, $x \neq 0$, et $A_g = \{0\}$. Dans ce cas, à cause de l'implication (3), A_d est une somme de classes d'addibilité;

III. Il existe $x \in A_g$, $x \neq 0$, et $A_d = \{0\}$. Dans ce cas, à cause de l'implication (4), A_g est une somme de classes d'addibilité;

IV. Il existe $x \in A_d$, $x \neq 0$ et il existe $y \in A_g$, $y \neq 0$. Dans ce cas, on a $yx \not\!\!\mathrel{\#} x$, puisque $y \in A_g$ et $yx \not\!\!\mathrel{\#} y$ puisque $x \in A_d$, d'où, puisque $yx \neq 0$, $x \not\!\!\mathrel{\#} y$. Alors, d'après les implications (1) et (2) de la proposition 13, et de la relation $x \not\!\!\mathrel{\#} y$, il en résulte que $A_d = A_g = R_z$, où $z \in A_d = A_g$.

Théorème 2. — *Dans un annoïde* A, *pour tout élément x qui respecte à droite ou à gauche l'annoïde* A *on a* $x^n \in R_x$, $\forall n \in N$ (N, *ensemble des entiers naturels*).

Théorème 3. — *Dans un annoïde* A, *sans diviseurs de zéro, avec un élément unité e, on a* $A_d = A_g = R_e$.

Proposition 10. — *Si un élément x d'un annoïde* A, *sans diviseurs de zéro, respecte à droite (resp. à gauche) un élément* $a \in A$ *différent de zéro, x respecte à droite (resp. à gauche) tout élément a' addible avec a.*

(*) Séance du 14 octobre 1963.

[1] Leonidas Konguetsof, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 21.

ALGÈBRE. — *L'algèbre de Clifford associée à une extension cyclique.* Note (*) de M. **Maurice Flamant**, présentée par M. René Garnier.

Nous nous proposons d'étudier dans cette Note quelques propriétés de l'algèbre de Clifford associée à une extension cyclique, à savoir : étant donné un corps K de caractéristique $p \neq 2$ et une extension cyclique E de K, de degré n sur K, soit B la forme bilinéaire sur E définie par $B(x, y) = \mathrm{Tr}_{E/K}(xy)$ et T la forme quadratique associée; nous déterminons dans certaines conditions la structure de l'algèbre de Clifford C (T) de la forme quadratique T.

1. Propriétés générales. — Soit E une extension cyclique et de degré n d'un corps K de caractéristique $p \neq 2$. Posons

$$n = q_1^{n_1} \times q_2^{n_2} \times \ldots \times q_m^{n_m} = r_1 \times r_2 \times \ldots \times r_m;$$

$q_1, q_2, \ldots, q_m$ étant des nombres premiers, l'un de ces nombres pouvant être égal à p. Alors E est isomorphe au produit tensoriel d'extensions cycliques du corps K dont chacune a un degré égal à une puissance d'un nombre premier, $E = \bigotimes_{i=1}^{m} E_i$, où les E_i sont des extensions cycliques et de degré r_i du corps K [1].

Nous désignerons par B_i la forme bilinéaire définie sur E_i par $B_i(x, y) = \mathrm{Tr}_{E_i/K}(xy)$ et par T_i la forme quadratique associée.

Proposition 1. — *La forme bilinéaire* B *définie sur* E *est le produit tensoriel des formes bilinéaires* B_i *définies sur les extensions* E_i.

Proposition 2. — *Si les formes quadratiques* T_i *sont des formes d'indice maximal, alors la forme quadratique* T *est une forme d'indice maximal.*

Posons :

si n est impair :

$$\Delta_j = (-1)^{\frac{r_j - 1}{2}} 2 D_j;$$

si n est pair :

$$\Delta'_m = (-1)^{\frac{r_m}{2}} D_m \quad [(^2), (^3)];$$

D_j désigne le discriminant de la forme bilinéaire $2B_j$ par rapport à une base de E_j et r_m la puissance de 2 figurant dans la décomposition de n en facteurs premiers.

Proposition 3 :

α. *Supposons que la dimension de* $E = \bigotimes_{i=1}^{m} E_i$ *soit un nombre impair* n :

— *si* $\Delta_1 \times \ldots \times \Delta_m$ *n'est pas un carré dans le corps* K, *l'algèbre* C (T) *est simple;*

— *si* $\Delta_1 \times \ldots \times \Delta_m$ *est un carré dans le corps* K, *l'algèbre* C (T) *est composée directe de deux sous-algèbres simples.*

β. *Supposons que la dimension de* $E = \bigotimes_{i=1}^{m} E_i$ *soit un nombre pair* n :

— *si* Δ'_m *n'est pas un carré dans le corps* K, *la sous-algèbre* $C^+(T)$ *est simple;*

— *si* Δ'_m *est un carré dans le corps* K, *la sous-algèbre* $C^+(T)$ *est composée directe de deux sous-algèbres simples.*

2. Algèbres de Clifford associées a des extensions cycliques simples. — *a*. Extensions cycliques de Kummer : soit K un corps de caractéristique $p \neq 2$ contenant les racines $n^{\text{ièmes}}$ de l'unité; soit E une extension cyclique du corps K de degré n sur K (n non divisible par p). On a $E = K(\lambda)$, avec $\lambda^n = a \in K$.

Nous désignerons par $\nu(T)$ l'indice de la forme quadratique T.

Proposition 4 :

— *si* $n = 2h + 1$, $\nu(T) = h$, T *est une forme quadratique d'indice maximal;*

— *si* $n = 2h$ *et si* $-a$ *n'est pas un carré dans* K, $\nu(T) = h - 1$;

— *si* $n = 2h$ *et si* $-a$ *est un carré dans* K, $\nu(T) = h$, T *est une forme quadratique d'indice maximal.*

Proposition 5. — *Supposons* $n = 2h$:

α. *L'algèbre* C(T) *est une algèbre centrale simple de dimension* 2^{2h}. *Si, de plus,* a *est un carré dans* K, C(T) *est isomorphe à l'algèbre des endomorphismes d'un espace vectoriel de dimension* 2^h *sur* K.

β. *Si* $-a$ *n'est pas un carré dans* K, *la sous-algèbre* $C^+(T)$ *est simple;*
Si $-a$ *est un carré dans* K, *la sous-algèbre* $C^+(T)$ *est composée directe de deux sous-algèbres simples.*

Proposition 6. — *Supposons* $n = 2h$:

L'algèbre C(T) *est isomorphe au produit tensoriel de l'algèbre des endomorphismes d'un espace vectoriel de dimension* 2^{h-1} *sur* K *et de l'algèbre des quaternions associée au couple* (n, na).

Proposition 7. — *Supposons* $n = 2h + 1$:

α. *Si* n *n'est pas un carré,* C(T) *est simple;*
Si n *est un carré,* C(T) *est composée directe de deux sous-algèbres simples.*

β. *L'algèbre* $C^+(T)$ *est centrale simple et isomorphe à l'algèbre des endomorphismes d'un espace vectoriel de dimension* 2^h *sur* K.

b. Soient K un corps de caractéristique p, q un nombre premier $\neq p$ et de 2 tel que K contienne les racines $q^{\text{ièmes}}$ de l'unité; soit E une extension cyclique de K de degré q^e. Posons $q^e = 2h + 1$ [1].

Proposition 8. — *La forme quadratique* T *est une forme d'indice maximal.*

Proposition 9 :

α. *Si* e *est impair,* C(T) *est simple;*
Si e *est pair,* C(T) *est composée directe de deux sous-algèbres simples.*

β. *L'algèbre* $C^+(T)$ *est centrale simple et isomorphe à l'algèbre des endomorphismes d'un espace vectoriel de dimension* 2^h *sur* K.

Le calcul de ν (T) n'a pas encore été fait dans le cas d'une extension cyclique de degré égal à une puissance d'un nombre premier q, K ne contenant pas nécessairement les racines $q^{\text{ièmes}}$ de l'unité; il en est de même dans le cas d'une extension cyclique de degré 2e ($e > 1$).

c. Soient K un corps de caractéristique $p > 0$ ($p \neq 2$) et E une extension cyclique de degré p^e de K. Posons $p^e = 2s + 1$.

PROPOSITION 10. — *La forme quadratique* T *est une forme d'indice maximal* (¹).

PROPOSITION 11 :

α. *Si e est impair et si* -1 *n'est pas un carré dans* K, C (T) *est simple;*

Si e est impair et si -1 *est un carré dans* K, C (T) *est composée directe de deux sous-algèbres simples;*

Si e est pair, C (T) *est composée directe de deux sous-algèbres simples.*

β. *L'algèbre* C^+ (T) *est centrale simple et isomorphe à l'algèbre des endomorphismes d'un espace vectoriel de dimension* 2^s *sur* K.

3. APPLICATIONS. — Soient un corps K de caractéristique $p \neq 2$ et E une extension cyclique de K de degré $n : n = q_1^{n_1} \times \ldots \times q_m^{n_m}$. Nous supposerons que K contient les racines $(q_1)^{\text{ièmes}}$, $(q_2)^{\text{ièmes}}$, ..., $(q_m)^{\text{ièmes}}$ de l'unité.

PROPOSITION 12. — *Supposons n impair et non multiple de p :* $n = 2h + 1$.

α. *Si n n'est pas un carré,* C (T) *est simple;*

Si n est un carré, C (T) *est composée directe de deux sous-algèbres simples.*

β. *L'algèbre* C^+ (T) *est centrale simple et isomorphe à l'algèbre des endomorphismes d'un espace vectoriel de dimension* 2^h *sur* K.

PROPOSITION 13. — *Supposons n impair mais multiple de p :*

$$n = q_1^{n_1} \times \ldots \times q_{m-1}^{n_{m-1}} \times p^e = n' \times p^e = 2h + 1.$$

α. *Si e est pair et si n' n'est pas un carré,* C (T) *est simple;*

Si e est pair et si n' est un carré, C (T) *est composée directe de deux sous-algèbres simples;*

Si e est impair et si $-n'$ *n'est pas un carré pas un carré dans* K, C (T) *est simple;*

Si e est impair et si $-n'$ *est un carré dans* K, C (T) *est composée directe de deux sous-algèbres simples.*

β. *L'algèbre* C^+ (T) *est centrale simple et isomorphe à l'algèbre des endomorphismes d'un espace vectoriel de dimension* 2^h *sur* K.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(¹) BOURBAKI, *Algèbre*, Livre II, chap. 5, ex. nᵒˢ 6, 7, 8 et 9, p. 176-177.

(²) BOURBAKI, *Algèbre*, Livre II, chap. 9, § 9, nº 4.

(³) C. CHEVALLEY, *The algebraic theory of spinors*, chap. II.

(*Centre d'Études mathématiques, B. P. nº* 1931, *Beyrouth, Liban.*)

ALGÈBRE HOMOLOGIQUE. — *Le foncteur* Hom *non abélien. Notion de poulpe.* Note (*) de M. **Paul Dedecker**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On aborde le problème, lié à la cohomologie non abélienne [*voir* notamment (1), (2) et (4)], de l'extension des méthodes de l'algèbre homologique à des foncteurs prenant leurs valeurs dans des catégories plus générales que celle des groupes abéliens. Π-modules croisés. Groupoïde des homomorphismes Π-croisés. Catégorie des poulpes. Exemples.

1. Étant donné deux groupes G, H, l'ensemble *Hom*(G, H) des homomorphismes f, g, ... de G dans H n'est plus un groupe lorsque H cesse d'être abélien. Il possède toutefois un élément privilégié (l'homomorphisme constant) et l'on peut considérer *Hom* comme un bifoncteur de la catégorie des groupes dans la catégorie des ensembles pointés. Ce foncteur est exact à gauche dans le sens qu'à des suites exactes de groupes quelconques :

$$(1.1)\qquad (\Sigma)\quad e \to H_1 \xrightarrow{i} H_2 \xrightarrow{j} H_3 \to e,$$

$$(1.2)\qquad (\Omega)\quad e \to G_1 \xrightarrow{i} G_2 \xrightarrow{j} G_3 \to e,$$

correspondent des suites exactes d'ensembles pointés

$$(1.3)\qquad \bigstar \to Hom\,(G, H_1) \xrightarrow{i_*} Hom\,(G, H_2) \xrightarrow{j_*} Hom\,(G, H_3),$$

$$(1.4)\qquad \bigstar \to Hom\,(G_3, H) \xrightarrow{j^*} Hom\,(G_2, H) \xrightarrow{i^*} Hom\,(G_1, H).$$

Les flèches i_* et i^* sont, en outre, des injections et se pose le problème de caractériser les relations d'équivalence associées à j_* et j^* et de déterminer leurs images.

2. Notons que si l'on définit l'application $h : G \to H$ en posant

$$g(x) = h(x).f(x), \qquad f, g \in Hom\,(G, H),$$

son comportement multiplicatif est donné par la formule

$$h(x.y) = h(x).{}^{\varphi(x)}h(y) \qquad (x, y \in G),$$

où ${}^{\varphi(x)}a$, $a \in H$, désigne le transformé de a par l'automorphisme intérieur de H défini par $f(x)$: ${}^{\varphi(x)}a = f(x).a.(f(x))^{-1}$. En d'autres termes, h est un *homomorphisme* φ-*croisé* de G dans H.

Nous aurons à considérer une situation plus générale dans laquelle Π est un groupe opérant sur H par automorphismes au moyen d'une action $\Phi : \Pi \times H \to H$ et où $\rho : H \to \Pi$ est un homomorphisme. On posera

$$\Phi(\alpha, a) = {}^{\alpha}a, \qquad (\alpha, a) \in \Pi \times H,$$

et l'on dira que le système (ρ, Π, Φ) définit sur H une structure de Π-*module croisé* si les conditions suivantes sont remplies, pour a, $\eta \in H$, $\alpha \in \Pi$:

1° ${}^{\rho(a)}\eta = a.\eta.a^{-1}$;

2° $\rho({}^{\alpha}\eta) = \alpha \circ \rho(\eta) \circ \alpha^{-1}$.

Cette notion est due à J. C. H. Whitehead ([5]) qui a observé que ces conditions sont réalisées, pour une paire (X, Y) d'espaces pointés ($Y \subset X$), lorsque H est le groupe $\pi_2(X, Y)$ sur lequel opère $\pi_1(Y)$ en prenant pour ρ l'homomorphisme bord $\pi_2(X, Y) \to \pi_2(Y)$. Cette situation est automatiquement réalisée lorsque Π est le groupe $Aut(H)$ des automorphismes de H et que $\rho : H \to Aut(H)$ est l'homomorphisme canonique. Cette notion a été utilisée par l'auteur pour définir la 2-cohomologie non-abélienne d'un espace [([1]), ([2])].

3. Dans cette section on suppose le groupe H muni d'une structure (ρ, Π, Φ) de Π-module croisé. Tout homomorphisme $\varphi : G \to \Pi$ définit alors une action $\tilde{\varphi} : G \times H \to H$ au moyen de

$$\tilde{\varphi} : \quad G \times H \xrightarrow{\varphi \times 1} \Pi \times H \xrightarrow{\Phi} H.$$

Ceci nous permettra, par abus de langage, de parler d'homomorphismes *φ-croisés* de G dans H. On appellera *homomorphisme Π-croisé* de G dans H un couple (h, φ) où $\varphi \in Hom(G, \Pi)$ et où h est un homomorphisme φ-croisé. L'ensemble de ces couples, relatifs à la structure de Π-module croisé considérée sur H, sera noté $\Gamma om_\Pi(G, H)$ [ou simplement $\Gamma om(G, H)$ lorsque $\Pi = Aut(H)$].

Proposition 1. — *Si $(h, \varphi) \in \Gamma om_\Pi(G, H)$ l'application $\varphi' = {}^h\varphi : G \to \Pi$ définie par $\varphi'(x) = \rho h(x) \circ \varphi(x)$, $x \in G$, est un homomorphisme.*

Définissons sur $\Gamma om_\Pi(G, H)$ la structure multiplicative (partiellement définie) suivante : un composé $(h', \varphi').(h, \varphi)$ est défini, si et seulement si $\varphi' = {}^h\varphi$, au moyen de

$$(h', \varphi').(h, \varphi) = (h'.h, \varphi), \qquad (h'.h)(x) = h'(x).h(x), \qquad x \in G.$$

On vérifie que ce composé appartient à $\Gamma om_\Pi(G, H)$ et que

Proposition 2. — *Cette structure fait de $\Gamma om_\Pi(G, H)$ un groupoïde.*

Les unités de ce groupoïde ne sont autres que les couples (e, φ), où e est l'application « nulle » de G dans H. Une telle unité sera identifiée à l'homomorphisme $\varphi : G \to \Pi$; l'unité correspondant à l'homomorphisme trivial $\varepsilon : G \to \Pi$ s'appellera *unité principale* du groupoïde $\Gamma om_\Pi(G, H)$. Les unités à droite et à gauche du couple (h, φ) s'identifient donc respectivement à φ et $\varphi' = {}^h\varphi$. L'inverse de (h, φ) est donné par

$$(h, \varphi)^{-1} = (h^{-1}, {}^h\varphi), \qquad \text{où} \quad h^{-1}(x) = [h(x)]^{-1}.$$

Pour un homomorphisme fixe $\varphi : G \to \Pi$, les homomorphismes φ-croisés $h : G \to H$ s'identifient aux couples (h, φ), c'est-à-dire au sous-ensemble $Hom_\varphi(G, H)$ de $\Gamma om_\Pi(G, H)$ des éléments ayant la même unité à droite φ. En particulier on a $Hom(G, H) = Hom_\varepsilon(G, H)$. On notera

$$i_\varphi : \; Hom_\varphi(G, H) \to \Gamma om_\Pi(G, H) \qquad \text{et} \qquad i = i_\varepsilon : \; Hom(G, H) \to \Gamma om_\Pi(G, H)$$

les injections correspondantes.

Or dans un groupoïde Γ toute unité e possède un groupe G_e de *lacets* formé des éléments admettant e comme unité à droite et à gauche; ce groupe opère à droite par multiplication sur l'ensemble $\Gamma_{.e}$ des éléments admettant e comme unité à droite. Il en résulte que les ensembles *Hom*(G, H) et Hom_φ(G, H) renferment un sous-ensemble muni d'une structure de groupe opérant à droite sur l'ensemble entier. Ces groupes, qui correspondent par i et i_φ aux groupes de lacets de Γom_{H}(G, H) en ε et φ, seront notés *hom*(G, H) et hom_φ(G, H) : ils sont formés d'homomorphismes et d'homomorphismes croisés de G dans H prenant leurs valeurs dans le centre de H; ils seront appelés homomorphismes (croisés) *centrés*. Ces groupes *hom* sont abéliens.

4. Définition 1. — On appelle *poulpe* (à droite), un ensemble E muni d'une structure constituée par un système (G, λ), où G est un groupe et où $\lambda : E \times G \to G$ est une action (à droite) de G sur E, les axiomes suivants étant satisfaits :

(P_1) G *est un sous-ensemble de* E *et l'action* λ *réduite aux éléments de* G *coïncide avec la multiplication* $m : G \times G \to G$ *du groupe* G;

(P_2) *l'action* λ *est simplement transitive sur les orbites; i. e. si* $x, y \in E$ *appartiennent à une même orbite, l'élément* $g \in G$ *tel que* $y = x\, g$ *est unique.*

Suivant les besoins, un poulpe sera désigné par (E, G, λ), $E_{G,\lambda}$, E_G ou E. Le groupe G est appelé *tête* et une orbite, un *bras* du poulpe; l'unité ε de G sera appelée *œil*. Un poulpe est dit *abélien* si sa tête est un groupe commutatif. (Définition évidente de *poulpe à gauche*.)

Exemples. — L'ensemble Hom_φ(G, H) du n° 3 est un poulpe abélien de tête hom_φ(G, H). Tout sous-groupe L d'un groupe G est la tête d'une structure de poulpe sur G dont les bras sont les éléments de G/L; on notera G_L le poulpe ainsi défini. Soit N le normalisateur de L dans G; alors le groupe N/L est la tête d'une structure de poulpe sur l'espace homogène G/L; le poulpe correspondant sera noté $(G/L)_{N/L}$. Pour tout groupoïde Γ l'ensemble $E = \Gamma_{.\varepsilon}$ des éléments d'unité à droite ε est un poulpe d'œil ε et de tête le groupe G_ε des lacets en ε. Le poulpe $(\Gamma_{.\varepsilon}, G_\varepsilon)$ est appelé le poulpe d'œil ε *déduit* du groupoïde Γ.

Définition 2. — Un *homomorphisme* f entre poulpes (E, G, λ), (E′, G′, λ′) est une application $f : E \to E'$ telle que :

1° $f(G) \subset G'$;

2° pour $(x, g) \in E \times G$ on a $f(x.g) = f(x).f(g)$.

En particulier, la restriction $g = f \mid G : G \to G'$ est donc un homomorphisme de groupes. Soit F une partie de E vérifiant les conditions suivantes : *a.* $H = F \cap G$ est un sous-groupe de G; *b.* pour $x \in F$, $g \in H$, on a $x.g \in F$. Alors (F, H, μ), où $\mu = \lambda \mid F \times H$ est un poulpe appelé *sous-poulpe* de (E, G, λ) de *support* F.

Pour un homomorphisme de poulpes $f : (E, G, \lambda) \to (E', G', \lambda')$, l'ensemble $E'' \subset E$ des x ayant pour image $f(x)$, l'œil de E′ est le support d'un sous-poulpe (E″, G″, λ″) de (E, G, λ). L'inclusion $i : E'' \subset E$ définit un homo-

morphisme de poulpes appelé le *noyau* de l'homomorphisme f. En général, l'image $f(E) \subset E'$ n'est pas le support d'un sous-poulpe de (E', G', λ'). Les poulpes et leurs homomorphismes forment une catégorie $\mathfrak{T}$.

PROPOSITION 3. — *Tout poulpe* (E, G, λ) *d'œil* ε *est isomorphe à un poulpe* $(\Gamma_{.\varepsilon}, G_\varepsilon)$ *déduit d'un groupoïde connexe* Γ *défini à un isomorphisme près et appelé groupoïde associé. Un homomorphisme de poulpes* $f: (E, G, \lambda) \to (E', G', \lambda')$ *se prolonge fonctoriellement en un homomorphisme* $F: \Gamma \to \Gamma'$ *des groupoïdes associés.*

Le groupoïde Γ n'est autre que le quotient du groupoïde $E \times E$ par la relation d'équivalence suivante, où $x, y, x', y' \in E$:

$$(x, y) \sim (x', y') \iff \exists g \in G \quad \text{tel que} \quad x' = x.g, \quad y' = y.g.$$

Ce quotient est bien un groupoïde [*voir* (3)] et l'application qui associe à $(x, y) \in E \times E$ sa classe $[x, y] \in \Gamma$ est un homomorphisme.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) P. DEDECKER, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1160.

(2) P. DEDECKER, *Can. J. Math.*, 12, 1960, p. 231-251; 15, 1963, p. 84-93.

(3) P. DEDECKER et J. MERSCH, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4811.

(4) J.-P. SERRE, *Cours du Collège de France*, 1962-1963, chap. I, § 5.

(5) J. H. C. WHITEHEAD, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 55, 1949, p. 453-496; *Œuvres*, III, Pergamon, Oxford, 1962, p. 119-162.

(27, *avenue des Châtaigniers, Rhode-Saint-Genèse, Belgique.*)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur une équation fonctionnelle.* Note (*) de MM. **Dragoslav S. Mitrinović** et **Dragomir Ž. Djoković**, présentée par M. Paul Montel.

On donne la solution générale de l'équation

(1.1) $3f(x,y,z)^2=f(x,x,y)f(y,z,z)+f(y,y,z)f(z,x,x)+f(z,z,x)f(x,y,y)$

ainsi que la solution continue générale et la solution générale de l'équation (2.7). Le procédé de démonstration peut être employé également pour la résolution d'autres équations fonctionnelles non linéaires.

1. L'objet de cette Note est l'équation fonctionnelle

(1.1) $$3f(x,y,z)^2=f(x,x,y)f(y,z,z)+f(y,y,z)f(z,x,x)+f(z,z,x)f(x,y,y),$$

où f est une fonction inconnue. Toutes les fonctions considérées sont des fonctions réelles dépendant des variables réelles. Il est à remarquer que le second membre de l'équation (1.1) est une fonction cyclique en x, y, z.

2. En faisant $y=z$ dans (1.1), on obtient

(2.1) $$3f(x,y,y)^2=f(x,x,y)f(y,y,y)+f(y,y,y)f(y,x,x)+f(y,y,x)f(x,y,y).$$

En y permutant x et y, il vient

(2.2) $$3f(y,x,x)^2=f(y,y,x)f(x,x,x)+f(x,x,x)f(x,y,y)+f(x,x,y)f(y,x,x).$$

Si, dans l'équation (1.1), on fait la substitution $y\to x$, $z\to y$, on trouve

(2.3) $$3f(x,x,y)^2=f(x,x,x)f(x,y,y)+f(x,x,y)f(y,x,x)+f(y,y,x)f(x,x,x).$$

En confrontant les égalités (2.2) et (2.3), on obtient

(2.4) $$f(x,x,y)^2=f(y,x,x)^2.$$

Supposons que, pour certaines valeurs de x et y, on ait

$$f(x,x,y)=-f(y,x,x).$$

Dans ce cas, l'équation (2.1) se réduit à

$$3f(x,y,y)^2=f(y,y,x)f(x,y,y).$$

Mais, d'après (2.4), on a $f(y,y,x)=\pm f(x,y,y)$ et il en résulte que

$$3f(x,y,y)^2=\pm f(x,y,y)^2, \quad \text{c'est-à-dire que} \quad f(x,y,y)=f(y,y,x)=0.$$

En utilisant ces faits, l'équation (2.2) conduit à

$$3f(y,x,x)^2=-f(y,x,x)^2.$$

Donc l'hypothèse $f(x,x,y)=-f(y,x,x)$ donne

$$f(x,x,y)=f(y,x,x)=0.$$

C'est pourquoi l'on a

$$f(x, x, y) = f(y, x, x). \tag{2.5}$$

En faisant maintenant

$$F(x, y) = f(x, x, y), \tag{2.6}$$

les équations (2.3) et (1.1) deviennent respectivement

$$F(x, y)^2 = F(x, x) F(y, x), \tag{2.7}$$

$$3f(x, y, z)^2 = F(x, y) F(z, y) + F(y, z) F(x, z) + F(z, x) F(y, x). \tag{2.8}$$

3. On voit que l'équation (1.1) se ramène, dans un certain sens, à l'équation (2.7). Nous allons résoudre cette équation :

a. dans le cas général; *b.* dans l'hypothèse de la continuité de F.

Tout d'abord, considérons le cas *a*. En permutant x et y, il vient

$$F(y, x)^2 = F(y, y) F(x, y). \tag{3.1}$$

En éliminant $F(y, x)$ des équations (2.7) et (3.1), on trouve

$$F(x, y)[F(x, y)^3 - F(x, x)^2 F(y, y)] = 0. \tag{3.2}$$

Posons

$$\sqrt[3]{F(x, x)} = H(x). \tag{3.3}$$

Si, pour $x = x_0$, on a $H(x_0) = 0$, il s'ensuit, d'après (2.7) et (3.1), que

$$F(x_0, y) \equiv F(y, x_0) \equiv 0.$$

Donc, la fonction F possède les propriétés suivantes :

1° $F(x, y) = 0 \Leftrightarrow F(y, x) = 0$;

2° $F(x, x) = 0 \Rightarrow F(x, y) = F(y, x) = 0$;

3° Pour toute valeur de x et y, on a

$$F(x, y) = 0 \quad \text{ou} \quad F(x, y) = H(x)^2 H(y).$$

Inversement, chaque fonction F possédant les propriétés 1°, 2° et 3°, où H est une fonction convenablement choisie, satisfait à l'équation (2.7). En effet, si $F(x, y) = 0$, on aura, d'après 1°, $F(y, x) = 0$; l'équation (2.7) est satisfaite. Si $F(x, y) \neq 0$, on aura aussi $F(y, x) \neq 0$, $F(x, x) \neq 0$ d'après 1° et 2°. Alors, la propriété 3° permet d'écrire

$$F(x, y) = H(x)^2 H(y), \qquad F(y, x) = H(y)^2 H(x), \qquad F(x, x) = H(x)^3,$$

et l'on vérifie la validité de (2.7).

Soit F une fonction arbitraire de deux variables réelles x et y. Désignons par E un ensemble de points du plan Oxy et par F_E la fonction définie par

$$F_E(x, y) = F(x, y) \quad \text{si} \quad (x, y) \notin E,$$
$$F_E(x, y) = 0 \quad \text{si} \quad (x, y) \in E.$$

En utilisant la fonction caractéristique χ_E de l'ensemble E, on peut écrire

$$F_E(x, y) = [1 - \chi_E(x, y)] F(x, y).$$

Les faits indiqués plus haut s'énoncent brièvement comme suit :

THÉORÈME 1. — *La solution générale de l'équation* (2.7) *est donnée par*

$$F(x, y) = [1 - \chi_E(x, y)] H(x)^2 H(y),$$

où H *désigne une fonction arbitraire et* E *un ensemble arbitraire de points du plan* Oxy, *symétrique par rapport à la droite* $x = y$ *et disjoint de cette droite.*

Dans le cas *b*, la fonction H, définie par (3.3), est continue. En utilisant le théorème 1, nous pouvons écrire

$$(3.4) \qquad F(x, y) = [1 - \chi_E(x, y)] H(x)^2 H(y).$$

L'ensemble E doit être soumis à des restrictions supplémentaires afin que F soit continue. Soit $I = \{x \mid H(x) \neq 0\}$. Cet ensemble étant ouvert, on peut écrire $I = \bigcup_{k=1}^{\infty} I_k$, où I_k sont des intervalles ouverts et disjoints mutuellement. Considérons le rectangle $R_{mn} = I_m \times I_n$ dans le plan Oxy.

LEMME 1. — *Soient* $A = (x_1, y_1)$ et $B = (x_2, y_2)$ *deux points appartenant à* R_{mn}. *Alors on a* $A \in E$, $B \in E$ ou $A \notin E$, $B \notin E$.

Démonstration. — Supposons qu'on ait, par exemple, $A \in E$, $B \notin E$. Soit $C = (x_0, y_0)$ le point du segment AB le plus proche de B tel que $F(x_0, y_0) = 0$. Donc, on peut trouver une suite de points $C_n = (x_n, y_n)$ $(n \in N)$ telle que

$$\lim_{n \to \infty} C_n = C, \qquad C_n \neq C, \qquad F(x_n, y_n) \neq 0.$$

Par conséquent,

$$F(x_0, y_0) = \lim_{n \to +\infty} F(x_n, y_n) = \lim_{n \to +\infty} H(x_n)^2 H(y_n) = H(x_0)^2 H(y_0) \neq 0,$$

car

$$x_0 \in I_m \subset I, \qquad y_0 \in I_n \subset I.$$

Cette contradiction établit le lemme 1.

Nous obtenons comme conséquence le résultat suivant :

THÉORÈME 2. — *La solution continue générale de l'équation* (2.7) *est donnée par* (3.4), *où* H *est une fonction continue quelconque et* E *désigne l'ensemble des points du plan* Oxy *possédant les propriétés suivantes :*

1° *il est symétrique par rapport à la droite* $x = y$;

2° *il est disjoint de la droite* $x = y$;

3° *il est représentable comme l'union de certains des rectangles* R_{mn} *définis plus haut.*

Démonstration. — Les conditions sont nécessaires. Vraiment, la forme (3.4), 1° et 2°, sont conséquences du théorème 1. La condition 3° résulte du lemme 1.

Les conditions sont suffisantes. D'après le théorème 1, il suffit de prouver la continuité de F. Mais, la continuité de F est la simple conséquence de la continuité de H et de la condition 3°.

Exemple : Si $H(x) = x$ et $E = \{(x, y) \mid xy < 0\}$, on obtient

$$F(x, y) = x^2 y \qquad (xy \geqq 0),$$
$$F(x, y) = 0 \qquad (xy < 0),$$

et la fonction F est continue et satisfait à (2.7).

4. Revenons à présent à l'équation (1.1). Nous allons démontrer le

THÉORÈME 3. — *La solution la plus générale de l'équation* (1.1) *est donnée par*

(4.1) $$3f(x, y, z)^2 = F(x, y)F(z, y) + F(y, z)F(x, z) + F(z, x)F(y, x),$$

(4.2) $$F(x, y) = [1 - \chi_E(x, y)] H(x)^2 H(y),$$

(4.3) $$f(x, x, y)f(y, z, z) \geqq 0,$$

où H *désigne une fonction arbitraire, et* E *un ensemble arbitraire de points du plan* Oxy *symétrique par rapport à la droite* $x = y$ *et disjoint avec elle.*

Démonstration. — Les conditions sont nécessaires. La formule (4.1) est démontrée dans le paragraphe 2. La formule (4.2) est la conséquence de (2.7) et du théorème 1. Finalement, la condition (4.3) est la conséquence de (2.5), de (2.6) et du théorème 1.

Les conditions sont suffisantes. En posant $y = x$, $z = y$ dans (4.1), il vient

$$3f(x, x, y)^2 = 2F(x, x)F(y, x) + F(x, y)^2 = 3F(x, y)^2,$$

d'après le théorème 1. Donc,

(4.4) $$f(x, x, y) = \pm F(x, y).$$

En suivant une voie analogue, on obtient

(4.5) $$f(x, y, y) = \pm F(y, x).$$

Par conséquent,

$$f(x, x, y)f(y, z, z) = \pm F(x, y)F(z, y).$$

Mais

$$F(x, y)F(z, y) \geqq 0 \quad \text{d'après (4.2)}$$

et

$$f(x, x, y)f(y, z, z) \geqq 0 \quad \text{d'après (4.3)}$$

et l'on doit avoir l'égalité

(4.6) $$f(x, x, y)f(y, z, z) = F(x, y)F(z, y).$$

L'équation (1.1) est une conséquence immédiate de (4.1) et de (4.6).

Le théorème est ainsi démontré.

5. Nous pensons publier ailleurs d'autres résultats obtenus à l'aide de la méthode utilisée plus haut.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(*Institut Mathématique, Belgrade, Yougoslavie.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Opérateurs différentiels sur les variétés presque tangentes.* Note (*) de M. **Joseph Klein**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Étude des dérivations i_f et d_f de Frölicher-Nijenhuis attachées à la 1-forme f définissant sur V_{2n} une structure presque tangente; cas particulier de l'espace fibré des vecteurs tangents à une variété; étude des 2-formes restreintes ω telles que $i_f\,\omega = 0$ ou $d_f\,\omega = 0$.

1. Soit une variété différentiable V_{2n}. Supposons donné sur V_{2n} un champ différentiable F d'opérateurs tel que, pour tout x de V_{2n}, F_x soit un opérateur linéaire de rang n, de carré nul, de l'espace T_x tangent en x à V_{2n}. Le noyau K_x de F_x est donc un sous-espace vectoriel de T_x de dimension n. V_{2n} muni de F admet alors par définition une structure de variété presque tangente ([1]).

Au champ F correspond une 1-forme vectorielle f de V_{2n} qui définit deux dérivations, au sens de Frölicher-Nijenhuis ([2]), i_f et d_f, de degrés respectifs 0 et 1, telles que, pour toute p-forme ω de V_{2n}

(1) $$i_f\,\omega = \omega \overline{\wedge} f,$$

(2) $$d_f\,\omega = d\omega \overline{\wedge} f - d(\omega \overline{\wedge} f),$$

$\omega \overline{\wedge} f$ est la p-forme définie par

$$\omega \overline{\wedge} f(u_1, \ldots, u_p) = \sum_{i=1}^{p} \omega(u_1, \ldots, u_{i-1}, \mathrm{F}u_i, u_{i+1}, \ldots, u_p),$$

où $u_1, u_2, \ldots, u_p$ sont p champs de vecteurs arbitraires de V_{2n}.

Rappelons que

(3) $$d\,d_f = -d_f\,d.$$

Comme $f \overline{\wedge} f = 0$, nous avons

(4) $$(i_f)^2 = 0.$$

D'autre part,

$$(d_f)^2 = d_{\mathrm{T}};$$

T est la 2-forme vectorielle de Nijenhuis définie par

(5) $$\mathrm{T}(u, v) = [fu, fv] - f[fu, v] - f[u, fv],$$

$\mathrm{T}_x(u, v)$ est un vecteur de K_x nul si les vecteurs u_x et v_x sont dans K_x.

2. L'espace fibré $\mathcal{V}$ des vecteurs tangents à une variété différentiable V_n est muni de façon naturelle d'une structure presque tangente.

Un point z de $\mathcal{V}$ est défini par un point x de V_n et un vecteur y tangent en x à V_n. Si (x^α) est un système de coordonnées locales de x, (y^α) les composantes correspondantes de y, les $2n$ nombres x^α, y^α définissent un

système de coordonnées locales de z dit *admissible*. Un changement de coordonnées sur V_n induit sur V_{2n} un changement de coordonnées admissibles auquel correspond dans T_z un changement de corepère de la forme :

$$(6)\qquad \begin{cases} dx^{\alpha'} = A^{\alpha'}_{\beta}\, dx^{\beta}, \\ dy^{\alpha'} = B^{\alpha'}_{\beta}\, dx^{\beta} + A^{\alpha'}_{\beta}\, dy^{\beta}. \end{cases}$$

Posons

$$y^{\alpha} = x^{\alpha^*}, \qquad \text{avec} \quad \alpha^* = \alpha + n.$$

Aux coordonnées x^i ($i = 1, \ldots, 2n$) correspond le repère naturel $R(e^{\alpha}, e^{\alpha^*})$. Si Z est un vecteur de T_z de composantes X^{α}, $X^{\alpha^*} = Y^{\alpha}$, les $2n$ nombres $(0, \ldots, 0, X^1, \ldots, X^n)$ sont, d'après (6), les composantes d'un vecteur $\overline{Z}$. L'application $F : Z \to \overline{Z}$ est linéaire, de rang n, de carré nul

$$(X^{\alpha}, Y^{\alpha}) - F \to (0, X^{\alpha}) - F \to (0, 0).$$

F définit sur $\mathcal{V}$ une structure presque tangente. Le noyau K_z de F est l'espace tangent en z à la fibre $p^{-1}x$. Nous appelons *vecteur fondamental* de K_z le vecteur Y de composantes $(0, \ldots, 0, y^1, \ldots, y^n)$. Le repère R est adapté à la structure [1] : $e^{\alpha^*} = F\, e^{\alpha}$. Par rapport à tous les repères adaptés, F est représenté par la matrice $\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ E_n & 0 \end{pmatrix}$; à F correspond la 1-forme vectorielle f :

$$f^{\alpha} = 0, \; f^{\alpha^*} = \delta^{\alpha}_{\beta}\, dx^{\beta}.$$

Pour tout système de coordonnées admissibles les dérivations i_f et d_f sont définies localement par

$$(7)\qquad i_f\, \omega = dx^{\alpha} \wedge \frac{\partial \omega}{\partial (dy^{\alpha})},$$

$$(8)\qquad d_f\, \omega = dx^{\alpha} \wedge \frac{\partial \omega}{\partial y^{\alpha}}.$$

En explicitant (5) on trouve pour le crochet de Lie $[fu, fv]$:

$$[fu, fv] = f[fu, v] + f[u, fv].$$

La torsion de Nijenhuis est donc nulle. On en déduit que

$$(9)\qquad (d_f)^2 = 0 \qquad \text{et} \qquad i_f\, d_f = d_f\, i_f.$$

3. Soit W l'espace fibré des directions tangentes à V_{2n}. Une forme ω de $\mathcal{V}$ est dite définie sur W si elle est l'image sur $\mathcal{V}$ d'une forme de W; il en est ainsi si ω reste invariante par le changement $(x, y) \to (x, \lambda y)$. On montre qu'une telle forme est caractérisée par la condition :

$$(10)\qquad \theta(\lambda Y)\, \omega = 0;$$

λ est une fonction scalaire arbitraire de $\mathcal{V}$, Y le vecteur fondamental de K_z défini dans 2, $\theta(\lambda Y)\omega$ est la dérivée de Lie de ω pour λY. La condi-

tion (10) est équivalente à

(11) $$\theta(Y)\,\omega = 0 \quad \text{et} \quad i(Y)\,\omega = 0$$

ou

(12) $$i(Y)\,\omega = 0 \quad \text{et} \quad i(Y)\,d\omega = 0$$

qui expriment que le champ Y est un champ caractéristique de ω. Une p-forme ω de $\mathcal{V}$ définie sur W possède l'importante propriété :

(13) $$i(Y)\,d_f\,\omega = (-1)^p\,i_f\,\omega$$

qui montre que $d_f\,\omega = 0$ entraîne $i_f\,\omega = 0$.

4. Applications. — Soit une 2-forme Ω de $\mathcal{V}$ définie sur W; une telle forme, qui ne peut être de rang $2n$, est dite *régulière* si elle est de rang $2n-2$. Son système associé est alors complètement intégrable et a pour solutions des chemins de $\mathcal{V}$ définis par

$$x = x(u), \qquad y = \lambda y(u).$$

La classe des chemins obtenus en faisant varier λ [$x(u)$ et $y(u)$ étant déterminés] est un chemin de W appelé trajectoire de Ω sur W. On démontre les théorèmes suivants ([3]) :

Théorème 1. — *Pour que les trajectoires de* Ω *soient des chemins* semi-basiques *de* W (*c'est-à-dire des relevés sur* W *de chemins de la base* V_n) *il faut et il suffit que*

$$i_f\,\Omega = 0.$$

Théorème 2. — *Pour que les trajectoires de* Ω *soient* lagrangiennes (*c'est-à-dire des relevés sur* W *de chemins de* V_n *solutions d'un système d'équations de Lagrange*), *il faut et il suffit que*

$$d_f\,\Omega = 0.$$

Dans ce cas, la forme Ω qui s'écrit localement

(14) $$\Omega = d\,d_f\,L + \frac{1}{2}\,S_{\alpha\beta}\,dx^\alpha \wedge dx^\beta$$

est dite *lagrangienne;* elle définit sur W une structure de *système dynamique abstrait* dont L est le lagrangien, $S_{\alpha\beta}$ le tenseur force, $X_\alpha = S_{\alpha\beta}\,y^\beta$ le vecteur force.

Cas particulier : $d_f\,\Omega = 0$ et $d\Omega = 0$. La forme Ω est alors dite *extrémale* car ses trajectoires se projettent sur la base suivant les extrémales d'une fonction L définie par

$$\Omega = d\,d_f\,L.$$

(*) Séance du 14 octobre 1963.

([1]) Eliopoulos, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1563.

([2]) Frölicher et Nijenhuis, *Proc. Kon. Ned. Akad.*, A, 59, 1956, p. 338-359.

([3]) Klein, *Ann. Inst. Fourier*, Grenoble, 13, n° 2.

(*Institut Fourier, Grenoble.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Diffusion dans un champ de turbulence stationnaire.* Note (*) de M. **Jean Gosse**, transmise par M. Léopold Escande.

L'étude expérimentale de la diffusion de chaleur ou de matière à partir d'une source ponctuelle placée sur l'axe d'un tube montre que le coefficient de diffusion est égal, pour un régime établi, au coefficient de viscosité cinématique par turbulence ([1]). Lorsque, pour ce même type d'écoulement, la paroi est source de chaleur, on constate que dans la région proche de l'axe du tube (au tiers du rayon), le coefficient de diffusion est presque deux fois plus grand que précédemment ([2]).

Le but de cette Note est d'expliquer cette constatation expérimentale en reprenant une étude théorique ([3]) d'après laquelle :

(I) le coefficient de diffusion du fluide dans lui-même par turbulence est égal en chaque point au coefficient de viscosité cinématique par turbulence ν_t;

(II) un gradient de ν_t a pour conséquence un débit diffusionnel de fluide tel que la masse traversant, pendant l'unité de temps, une surface unitaire normale à Oy est égale à $-\rho\,(d\nu_t/dy)$, ρ désignant la masse spécifique du fluide. L'auteur démontre que ce flux est sans effet sensible sur le transfert de quantité de mouvement.

Le cas du régime turbulent établi dans une conduite correspond d'après de très nombreuses expériences, à un profil de vitesse indépendant de la section de mesure et à un coefficient ν_t variable dans une direction normale à la paroi.

Or ces deux constatations sont inconciliables si l'on se réfère à la conclusion théorique (II). Il faut donc admettre qu'il existe un flux adverse lié à l'état de turbulence du fluide ([4]). Ces deux flux antagonistes sont tels que leur résultante en chaque point de l'espace soit nulle sous l'angle du bilan massique macroscopique. On reprend ici cette hypothèse en considérant le fluide comme une phase homogène qui contient l'entité A (chaleur ou matière en dilution) en concentration volumique C_A. La direction Oy est perpendiculaire à la paroi.

Calculons la quantité de A qui s'accumule dans l'unité de volume pendant l'unité de temps du fait, d'une part de la diffusion proprement dite de coefficient ν_t d'après (I) et d'autre part du courant adverse ayant, d'après (II), pour composante de vitesse $d\nu_t/dy$:

$$-\frac{d}{dy}\left(\nu_t\frac{dC_A}{dy}\right)-\frac{d\nu_t}{dy}\frac{dC_A}{dy}=-\frac{d}{dy}\left(2\nu_t\frac{dC_A}{dy}\right)+\nu_t\frac{d^2C_A}{dy^2}.$$

Dans la mesure ou le tout dernier terme est négligeable par rapport à celui qui l'accompagne, on constate que les deux flux à travers une

surface fictive unitaire normale à la direction Oy ont même effet sur l'entité A, si bien que le coefficient de diffusion apparent de A est égal à $2\nu_t$. Ceci correspondrait pour un problème thermique à un nombre de Prandtl par turbulence $Pr_t = 0,5$, mais notons que ce nombre ne possède pas, dans le cas général, une valeur simple et constante dans la section du tube.

On arrive ainsi à éclaircir l'apparence paradoxale signalée dans les premières lignes. L'analogie fondamentale de Reynolds selon laquelle matière, chaleur ou quantité de mouvement diffusent de même façon, est valable, mais dans le cas d'une turbulence hétérogène stationnaire, il apparaît un courant adverse lié à celle-ci qui masque cette analogie quand on considère la diffusion d'une entité A présente dans le fluide.

La théorie exposée fait appel aux résultats d'expériences sur la turbulence établie dans les conduites et conclut à un nombre de Prandtl turbulent parfois proche de 0,5. Or comme le soulignent Kestin et Richardson ([5]), cette valeur est justement celle qui a été déterminée dans le cas de la turbulence libre, sillage d'un cylindre chauffé ou jets. Puisqu'il n'a été fait ici d'hypothèse autre que celle d'un état stationnaire, on établit une parenté entre deux types d'écoulement considérés généralement comme dissemblables.

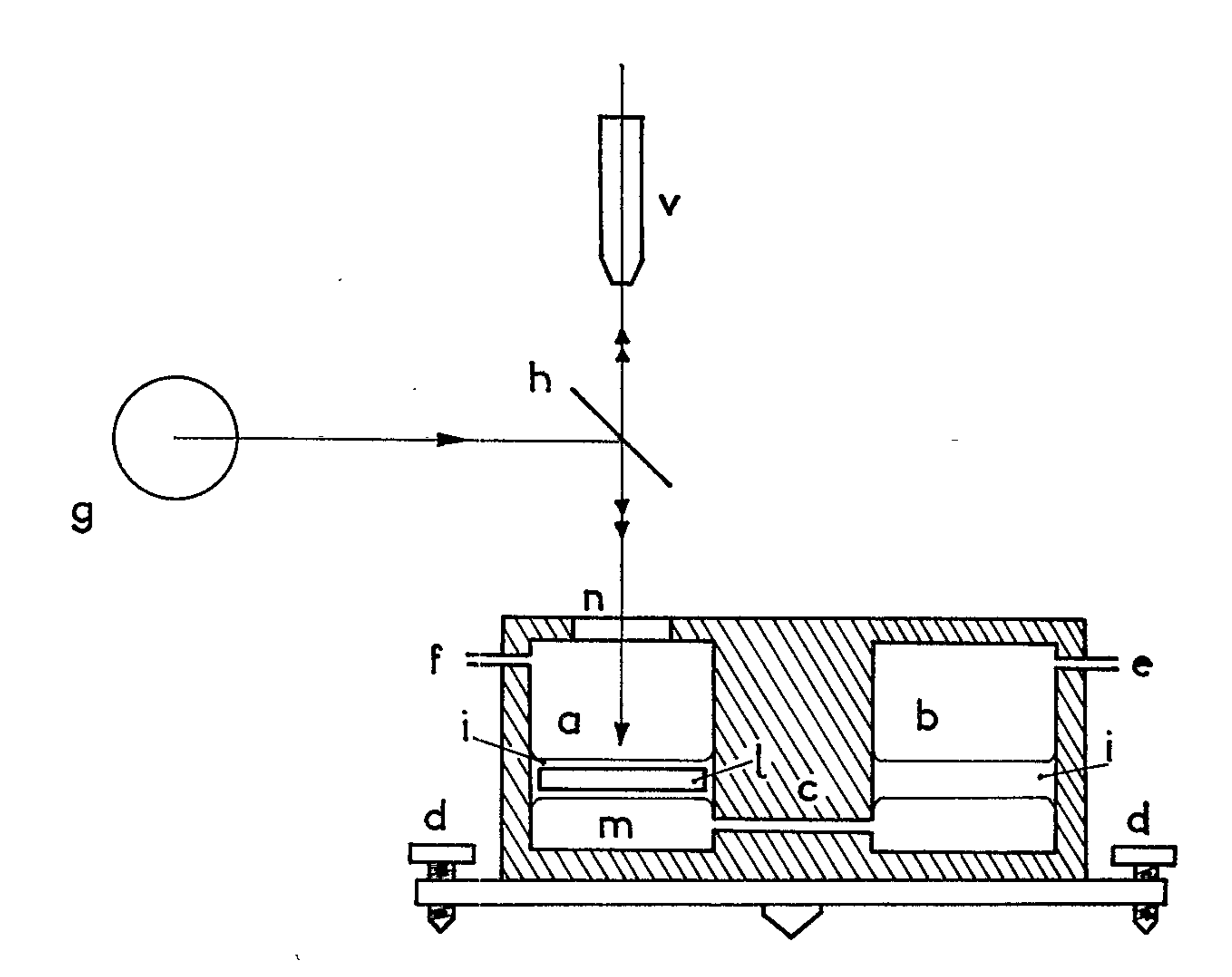
(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) GOSSE, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 369.
(2) JOHNK et HANRATTY, *Chem. Eng. Science*, 17, 1962, p. 867.
(3) BORY, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 313.
(4) GOSSE, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 61.
(5) KESTIN et RICHARDSON, *Int. J. of Heat and Mass Transfer*, 6, 1963, p. 147.

(*École Nationale des Industries chimiques,
1, rue Grandville, Nancy.*)

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Un manomètre différentiel de haute sensibilité.* Note (*) de M. **Jean-Laurent Peube**, transmise par M. Léopold Escande.

La mesure de différences de pression de l'ordre de 1 Pascal se heurte à des difficultés pratiques au moyen de manomètres à liquide, dès qu'il est nécessaire d'obtenir une certaine précision. En particulier, pour éliminer les erreurs dues à la tension superficielle, il est nécessaire d'utiliser des surfaces libres de dimensions notables, qui possèdent une partie plane. Mais les ondes capillaires dues aux vibrations parasites ambiantes empêchent souvent alors toute mesure précise au niveau des surfaces libres. Il est donc nécessaire d'amortir ces ondes par viscosité. Les déplacements de surface libre ayant une amplitude faible, il est commode d'utiliser un procédé interférentiel pour leur mesure.



Description. — L'appareil est formé de deux cuves (*a*) et (*b*) reliées entre elles par le conduit (*c*) et contenant du mercure *m* surmonté d'une huile *i* de viscosité faible. La cuve *a* est fermée par un hublot transparent *n*. Une lame semi-réfléchissante sur sa face inférieure est placée dans la cuve *a* à quelques dixièmes de millimètres au-dessus de la surface de

séparation du mercure m et de l'huile i. L'huile i a un double rôle :

— empêcher la propagation des rides capillaires à la surface du mercure en créant un amortissement notable entre cette dernière et la face inférieure de l;

— empêcher le mercure d'adhérer à la lame l, lorsqu'on déplace l'appareil.

Les vis calantes d permettent de régler l'inclinaison de la lame l par rapport à un plan horizontal, de manière à former un très léger angle entre la surface du mercure et la face inférieure de l. Le coin ainsi formé est éclairé par une lampe spectrale g à vapeur de cadmium, et les franges localisées obtenues sont observées à l'aide d'un viseur v.

Certaines de ces franges, particulièrement nettes (même sans l'interposition d'un filtre rouge), d'une coloration parfaitement reconnaissable (le plus souvent rouge ou verte), seront utilisées pour repérer la position du système de franges au moyen du micromètre oculaire monté dans le viseur v.

L'interposition d'un filtre rouge permet d'isoler la raie $\lambda = 6\,438{,}5$ Å de la lumière du cadmium. Les franges monochromatiques obtenues sont dissymétriques et leur repérage s'effectue alors facilement avec précision.

Principe des mesures de différences de pression. — Partant de l'égalité des pressions dans les cuves a et b, une différence de pression Δp entre ces dernières entraîne un déplacement du système de franges qu'on évalue en mesurant le déplacement δ d'une des franges dont il a été question ci-dessus en lumière polychromatique; δ est évalué en nombre de divisions du micromètre oculaire.

L'étalonnage de l'appareil s'effectue dans les conditions d'utilisation lorsque $\Delta p = 0$, en interposant un filtre rouge. Supposant qu'une frange en lumière monochromatique corresponde à δ_0 divisions, la différence de pression Δp a pour valeur

$$\Delta p = \frac{\omega\lambda}{n}\frac{\delta}{\delta_0},$$

n et ω étant respectivement l'indice de l'huile i et le poids volumique du mercure.

Précision. — La netteté des franges obtenues permet d'évaluer δ avec une précision de l'ordre de $\lambda/10$, d'où une incertitude sur la mesure de Δp de l'ordre de 1/100 de Pascal.

Conditions d'utilisation de l'appareil. — Un support stable est souhaitable, mais l'élimination complète des vibrations ambiantes n'est pas nécessaire.

La valeur absolue des pressions dans les cuves peut être quelconque, l'emploi d'une huile i de très faible tension de vapeur étant indispensable lorsqu'on opère à très basse pression.

Applications. — 1° La mesure de Δp étant une mesure absolue, l'appareil permet l'étalonnage de dispositifs de mesure de faibles pressions basés sur divers principes (refroidissement d'un fil, etc.).

2° La pression dynamique d'un fluide de masse volumique ρ animé d'une vitesse V est donnée par $\rho V^2/2$. L'utilisation d'un tube de Pitot relié en *e* et *f* permet la mesure absolue de vitesses égales ou supérieures à quelques dizaines de centimètres par seconde dans le cas de l'air, qui, actuellement, ne peuvent être évaluées autrement sans difficultés.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(*Laboratoire de Mécanique Expérimentale des Fluides, Faculté des Sciences, Orsay, Seine-et-Oise.*)

RHÉOLOGIE. — *Propagation d'ondes longitudinales dans un barreau visco-élastique aux fréquences sonores.* Note (*) de Mlle **Delphine Bonsignour** et M. **William Bismuth**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des ondes longitudinales dans un barreau est un problème qui peut se résoudre mathématiquement, mais dont l'étude expérimentale est assez délicate, surtout dans le domaine des fréquences sonores. En effet, si l'on ne prend pas de précautions spéciales, des ondes transversales se trouvent, en général, excitées en même temps que des ondes longitudinales. Le but de nos expériences a été d'éliminer le plus possible les premières, ou du moins de faire en sorte que le rapport des amplitudes soit tel que la présence des ondes transversales n'altère pas les résultats.

La méthode utilisée, dite « méthode de phase », a déjà été longuement décrite [(1), (2)]. Elle consiste à mesurer la différence de phase qui existe entre l'origine du barreau et un point d'abscisse quelconque, cette diffé-

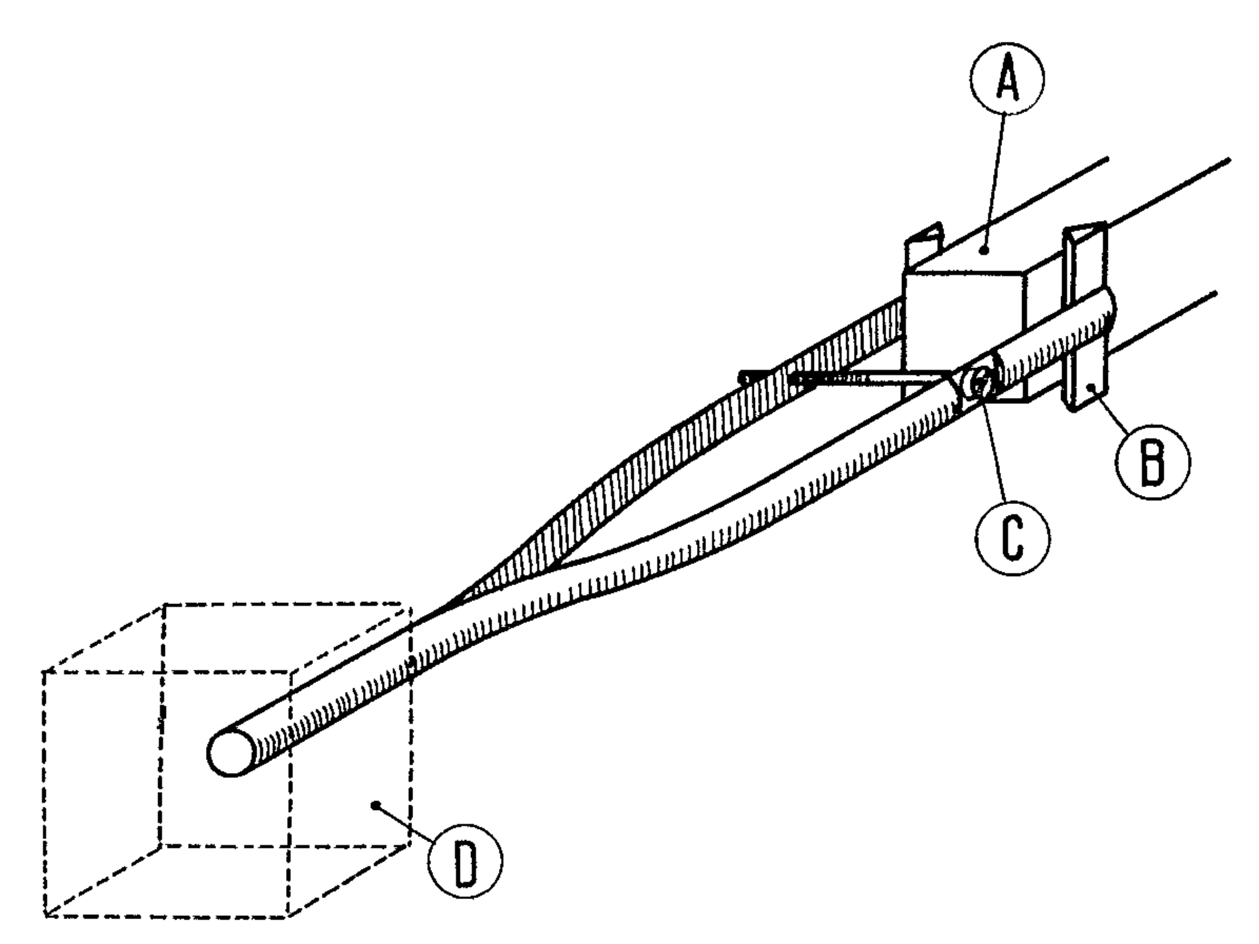


Fig. 1. — Système mécanique.
A, barreau; B, couteaux; C, vis de serrage; D, Goodmans.

rence de phase étant liée à la vitesse de propagation c et à l'amortissement α par la relation $\operatorname{tg}(\theta_0 - \theta_x) = \operatorname{tg}(\omega x/c)\operatorname{tg}\alpha x$, le tracé de la courbe expérimentale reliant $\operatorname{tg}(\theta_0 - \theta_x)$ et x permet d'obtenir c et α.

Pour obtenir des ondes longitudinales, on s'arrange pour que le barreau soit excité le long de deux côtés parallèles de sa section droite rectangulaire. En effet, en procédant de cette manière on espérait éliminer les vibrations transversales qui sont perpendiculaires à la section droite.

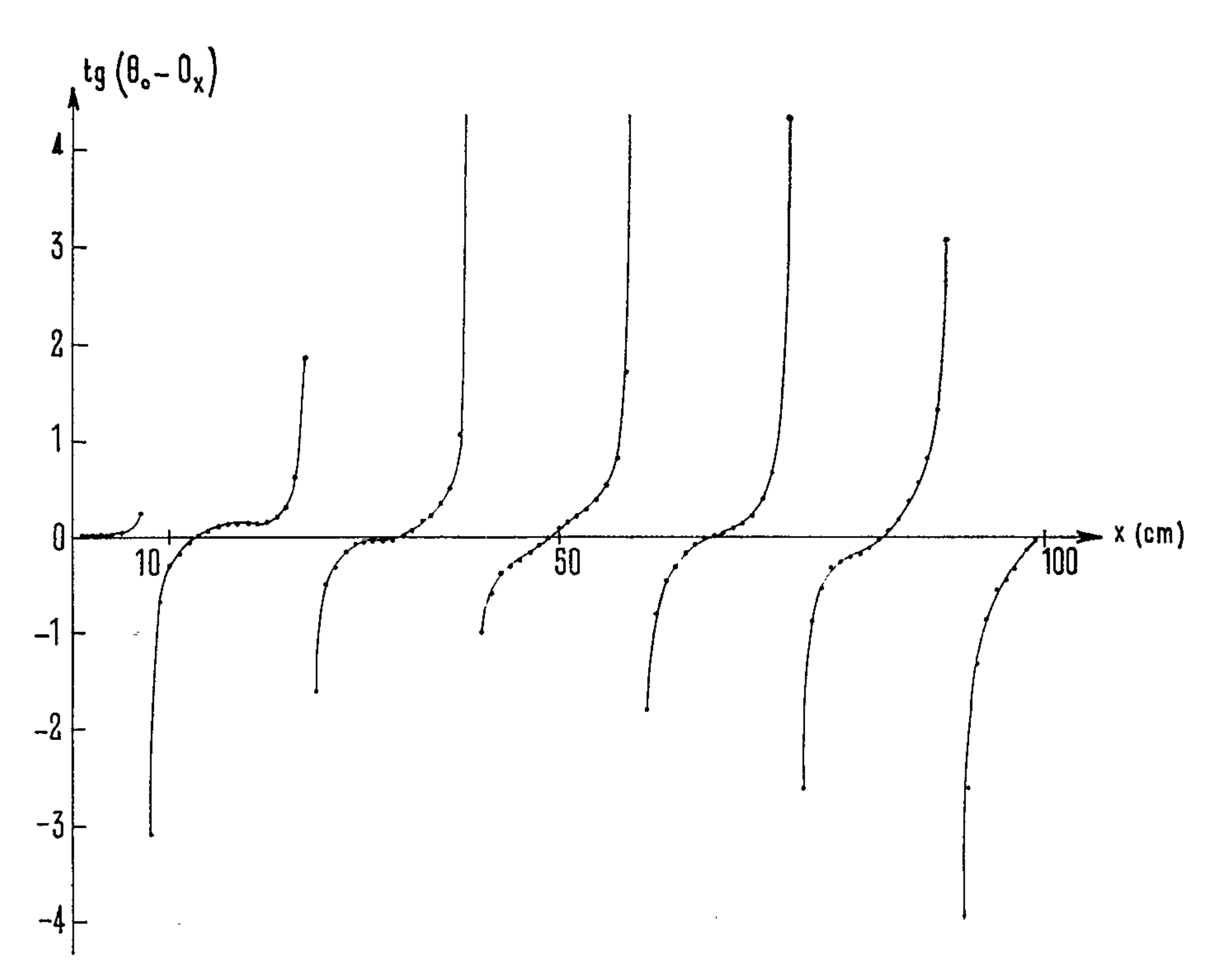


Fig. 2. — Courbe expérimentale.

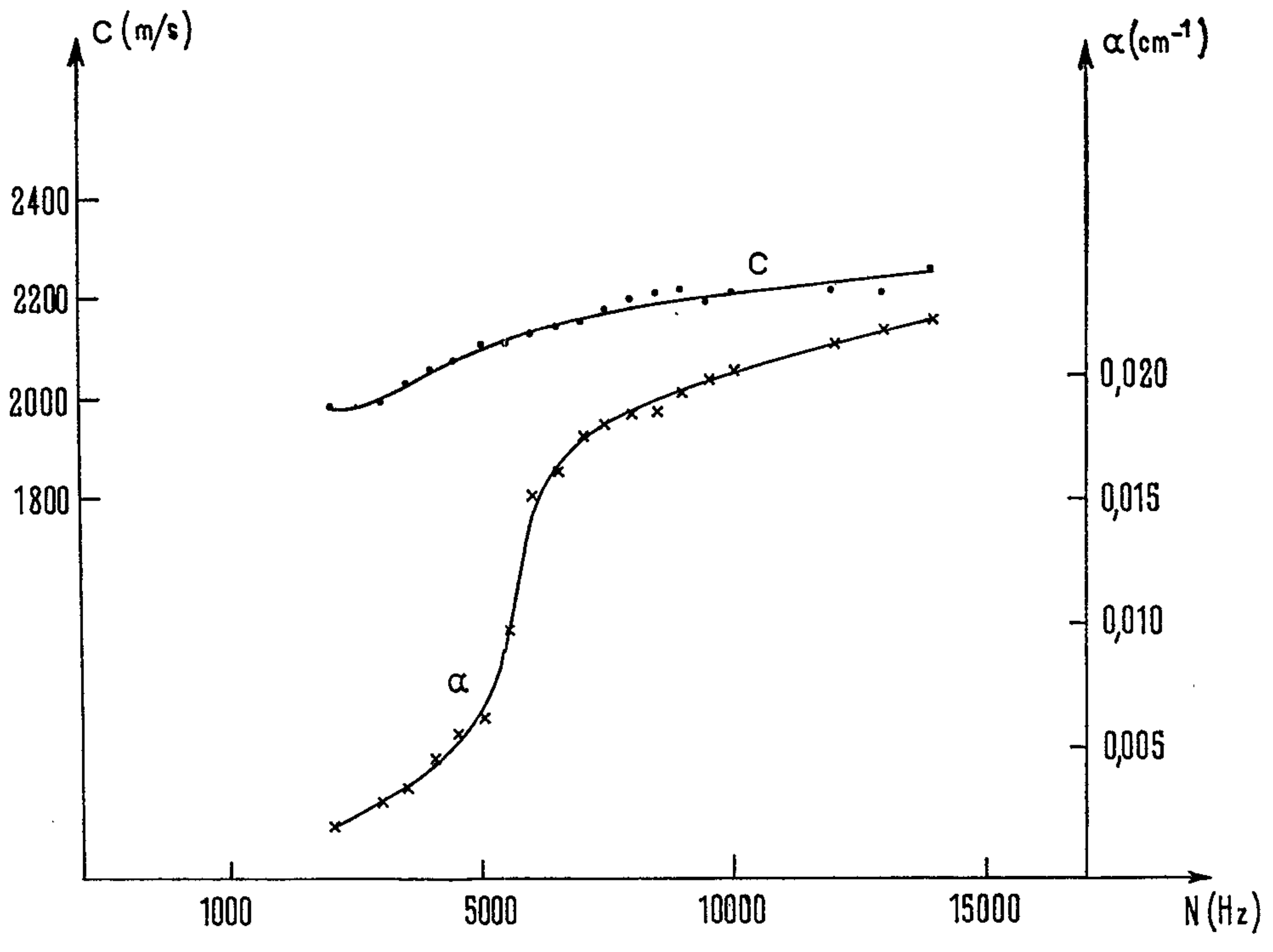


Fig. 3. — Vitesse et amortissement.

Pour cela on a adapté à un excitateur de signaux sinusoïdaux (type Goodmans) un système mécanique conçu de telle sorte que le barreau soit excité de la façon décrite plus haut; ce système se compose de deux couteaux triangulaires, parallèles, reliés au Goodmans à l'aide d'une fourche en laiton. Une vis permet de modifier le couplage entre l'excitateur et le barreau (*fig.* 1).

Les vibrations du barreau sont recueillies par un récepteur constitué par une lame de titanate de baryum pincée entre deux électrodes : la tension électrique produite est comparée à celle du générateur par l'intermédiaire d'un phasemètre électronique.

Pour éliminer les vibrations propres du barreau ou les éventuelles vibrations de flexion, on coince celui-ci entre deux barres d'acier, tapissées intérieurement de caoutchouc, formant étau. On a, par plusieurs mesures, vérifié que le caoutchouc utilisé ne gênait en aucune sorte la propagation des ondes. Le couplage entre le système mécanique et le barreau doit être plus ou moins lâche suivant la fréquence excitatrice; on fait ce réglage en agissant sur la vis micrométrique du système mécanique. La courbe expérimentale aura un aspect analogue à celui de la courbe théorique, si l'amplitude de la vibration longitudinale est au moins dix fois supérieure à celle de la vibration transversale (dans le cas où l'on n'obtient pas des ondes longitudinales pures, les courbes expérimentales présentent des courbures qui ne permettent pas de déduire avec précision c et α).

On vérifie l'absence d'ondes transversales grâce à un deuxième pick-up : un verrou à bille permet de bloquer aisément la tête dans deux positions orthogonales, de sorte que pour un même point de la barre on obtient simultanément les amplitudes des deux ondes. On peut vérifier également qu'il n'y a pas propagation d'ondes de torsion en déplaçant le pick-up le long d'une face adjacente.

Le dispositif a été appliqué à l'étude de la propagation d'ondes longitudinales dans un barreau de plexiglas de 1 m de long et de section carrée de 1 cm de côté, dans une gamme de fréquences de 1 à 15 kHz à la température ambiante. La figure 2 montre une courbe expérimentale ($N = 6\,500$ Hz) qui est bien analogue à la courbe théorique [(1), (2)]. La figure 3 montre les résultats obtenus pour la vitesse de propagation c et l'amortissement α dans le plexiglas pour cette gamme de fréquences.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) W. Bismuth, *Étude du comportement des corps visco-élastiques par une méthode de phase* (*Thèse Sc. phys.*, 1962).

(2) W. Bismuth, D. Bonsignour et J. Weihr, *Propagation des ondes de torsion dans le plexiglas* (*IVe Congrès international d'Acoustique*, Copenhague, 21-28 août 1962).

(*Centre de Recherches Physiques, Marseille.*)

DYNAMIQUE STELLAIRE. — *Sur la réduction du problème des trois corps à un problème de deux corps.* Note (*) de M. **Fernand Nahon**, présentée par M. André Lallemand.

Lagrange a indiqué un changement de variables ramenant le problème des trois corps à un problème de deux corps $\vec{A}$, $\vec{B}$. Les couples $\vec{A}'$, $\vec{B}'$ issus des changements de variables linéaires opérant la même réduction se déduisent tous du précédent par un groupe de transformations. Ses propriétés généralisent pour les couples de vecteurs les propriétés du groupe des rotations planes.

Le changement de variables de Lagrange. — Soient P_0, P_1, P_2 les trois corps de masses m_0, m_1, m_2; V la fonction de forces de leurs attractions mutuelles;

$$m = \frac{m_0 m_1}{m_0 + m_1}, \qquad \mu = \frac{m_2(m_0 + m_1)}{m_2 + m_0 + m_1};$$

O le centre de gravité des trois corps et G celui de P_0, P_1.

Posons

$$\vec{P}_1 - \vec{P}_0 = \frac{\vec{R}}{\sqrt{m}},$$

$$\vec{P}_2 - \vec{G} = \frac{\vec{\rho}}{\sqrt{\mu}}$$

et appelons x, y, z les coordonnées de $\vec{R}$, ξ, η, ζ celles de $\vec{\rho}$ dans un trièdre absolu d'origine O.

Le mouvement des deux corps $\vec{R}$, $\vec{\rho}$ vérifie les équations

$$\text{(I)} \qquad \begin{cases} \dfrac{d^2 x}{d^2 t} = \dfrac{\partial V}{\partial x}, & \ldots, \\[2mm] \dfrac{d^2 \xi}{dt^2} = \dfrac{\partial V}{\partial \xi}, & \ldots \end{cases}$$

et les intégrales premières

$$\text{(II)} \qquad \begin{cases} \left(\dfrac{d\vec{R}}{dt}\right)^2 + \left(\dfrac{d\vec{\rho}}{dt}\right)^2 = 2(V - K), \\[2mm] \vec{R} \wedge \dfrac{d\vec{R}}{dt} + \vec{\rho} \wedge \dfrac{d\vec{\rho}}{dt} = \vec{S} \end{cases}$$

$\left(K, \vec{S}, \text{ constantes d'intégration}\right)$.

Le problème des trois corps est donc réduit à un problème de deux corps de masse unité, plongés dans un même champ de forces qui a un moment nul par rapport à l'origine et qui dérive d'une fonction de forces homogène de degré — 1.

Soit $\vec{P}_k = u_k \vec{R} + v_k \vec{\rho}$ les équations du changement de variables de Lagrange et $\vec{P}_k = x_k \vec{a} + y_k \vec{b}$ celles d'un changement de variables linéaire quelconque. On a les propriétés suivantes :

1° *Pour que le mouvement des points* $\vec{a}$, $\vec{b}$, *satisfasse les équations* (I) *et* (II), *il faut et il suffit que les constantes* x_k, y_k *vérifient les conditions*

$$(\mathrm{C}) \qquad \begin{cases} \sum m_k x_k = 0, & \sum m_k y_k = 0, \\ \sum m_k x_k^2 = 1, & \sum m_k y_k^2 = 1, \\ \sum m_k x_k y_k = 0. \end{cases}$$

2° *Les suites* x_k, y_k *solutions de* (C) *s'obtiennent à partir de la solution particulière de Lagrange par les formules de changement de coordonnées.*

3° *Il s'ensuit que le couple* $\vec{a}$, $\vec{b}$ *se déduit du couple*, $\vec{R}$, $\vec{\rho}$ *par les formules d'écriture identique*

$$\vec{a} = \vec{R}\cos\theta - \vec{\rho}\sin\theta,$$
$$\vec{b} = \vec{R}\sin\theta + \vec{\rho}\cos\theta$$

qui définissent un groupe de transformations R_0 *opérant sur les couples de vecteurs d'un même plan.*

Propriétés du groupe R_0. — Écrivons ses équations sous la forme

$$(\mathrm{III}) \qquad \begin{cases} a' + ib' = (a + ib)\, e^{-i\theta}, \\ a' - ib' = (a - ib)\, e^{+i\theta}, \end{cases}$$

où a, b, a', b' sont les nombres complexes affixes des vecteurs correspondants; θ est un angle donné, réel.

On a les propriétés suivantes :

1° *Si le parallélogramme de côtés* OA, OB *est un carré, la transformation se réduit à une rotation d'angle* $\pm\theta$.

2° *Dans le cas général, soit* E *l'ellipse dont* OA, OB *sont deux demi-diamètres conjugués.* OA′, OB′ *sont deux demi-diamètres conjugués de la même ellipse, et les anomalies excentriques* φ, φ' *de* OA *et de* OA′ *vérifient la formule* $\varphi' = \varphi + \theta$.

Coordonnées polaires du couple (a, b). — Soit a_0, b_0 le couple homologue de a, b correspondant à la valeur $\theta_0 = -\varphi$; c'est un couple d'axes de l'ellipse.

Posons

$$a_0 = ce^{i\alpha}\,\mathrm{ch}\,\psi,$$
$$b_0 = ice^{i\alpha}\,\mathrm{sh}\,\psi$$

($\psi > 0$ si l'angle a_0, b_0 est direct).

Posons, d'autre part,

$$p = c e^{i\alpha},$$
$$q = i\psi - \varphi.$$

On en déduit

$$a = p \cos q,$$
$$b = p \sin q.$$

Réciproquement p et q se calculent à partir de a, b par les formules

$$p^2 = (a + ib)(a - ib), \qquad |\arg p| < \frac{\pi}{2},$$
$$e^{iq} = \frac{a + ib}{p}$$

qui définissent une valeur et une seule de p et q, pourvu que le parallélogramme de côtés OA, OB ne soit pas un carré. Les nombres complexes p et q jouent le rôle de module et d'argument du couple (a, b). On a, en particulier, le résultat suivant : soit R_ω la transformation obtenue pour $\omega = i\lambda - \theta$, ($\lambda$ et θ réels) ; les couples homologues ont même module p, leurs arguments q', q diffèrent de ω.

Si l'on construit le vecteur FF' de milieu O, $\overrightarrow{OF}$ d'affixe p, les coordonnées homofocales du point A sont ψ et φ ; celles du point A' sont $\psi + \lambda$, $\varphi + \theta$.

Retour au problème des trois corps. — Il est naturel d'étudier la variation au cours du temps des invariants de R_0. Il semble que cette étude ait été faite pour un seul d'entre eux, le « viriel » Q^2 = moment d'inertie du triangle $P_0P_1P_2$ par rapport à O.

On a en effet

$$Q^2 = |\vec{R}|^2 + |\vec{\rho}|^2 = |\vec{a}|^2 + |\vec{b}|^2$$

et l'on possède sur le mouvement de $Q(t)$ deux théorèmes :

1° Théorème de Lagrange :

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} = 2(V - 2K).$$

2° Théorème de Sundman. — *Soit* $H(Q) = Q[(dQ/dt)^2 + (S^2/Q^2) + 2K]$:

$$\frac{H}{Q} \leq 2V, \qquad \frac{dH}{dQ} \geq 0.$$

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(*Laboratoire de Mécanique de Besançon.*)

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Une évaluation simple de l'amplitude de diffusion élastique dans le modèle à couplage fort.* Note (*) de M. **Pierre Sabatier**, présentée par M. André Lichnerowicz.

Un développement, en polynomes de Legendre, interrompu, qui intervient dans certains problèmes de Physique nucléaire, est sommé exactement, puis évalué asymptotiquement pour différentes valeurs des paramètres.

L'amplitude de diffusion élastique d'un ion de charge $Z_1 e$, de vitesse relative v, par un noyau de charge $Z_2 e$, est donnée ([1]) dans le modèle à couplage fort étudié par Akhiezer et Pomerantchuk, puis Blair, par la relation

$$(1) \qquad A = A_c - C = \frac{\Gamma(1+i\eta)}{\Gamma(-i\eta)}\left(\sin^2\frac{\theta}{2}\right)^{-i\eta-1} - \sum_{0}^{l_0-1}(2l+1)\frac{\Gamma(l+1+i\eta)}{\Gamma(l+1-i\eta)}P_l(\cos\theta),$$

où l_0 est lié à $\eta = Z_1 Z_2 e^2/\hbar v$, au rayon R du noyau et au moment cinétique k par la relation

$$l_0(l_0+1) = k^2R^2 - 2\eta kR.$$

Cette relation exprime que l'onde partielle de moment l_0 dans le potentiel coulombien rase le noyau et est ainsi la première onde partielle non retirée de la voie de diffusion élastique. On pourrait calculer analytiquement C en appliquant à l'amplitude de diffusion coulombienne complète A_c l'opérateur de projection

$$\sum_{0}^{l_0-1}(2l+1)P_l(\cos\theta)\,P_l(\cos\theta').$$

Le résultat est d'étude délicate et ne conduit pas à des expressions simples. Nous proposons ici une méthode plus simple, basée sur l'identité suivante :

$$(2) \qquad \sum_{0}^{l_0-1}(2l+1+p+2s)\frac{\Gamma(1+l+s+\alpha)}{\Gamma(1+l+s+p-\alpha)}\,\frac{\Gamma(1+l+s+p+\beta)}{\Gamma(1+l+s-\beta)}$$
$$= \frac{1}{1+\alpha+\beta}\left\{\frac{\Gamma(1+l_0+s+\alpha)}{\Gamma(l_0+s+p-\alpha)}\,\frac{\Gamma(1+l_0+s+p+\beta)}{\Gamma(l_0+s-\beta)} - \frac{\Gamma(1+s+\alpha)}{\Gamma(s+p-\alpha)}\,\frac{\Gamma(1+s+p+\beta)}{\Gamma(s-\beta)}\right\}$$

qui se démontre aisément par récurrence.

En remplaçant $P_l(\cos\theta)$ par son développement en puissances de $\sin^2(\theta/2)$ et en sommant les coefficients de $[\sin^2(\theta/2)]^p$, on obtient ainsi

$$(3) \qquad C = l_0\frac{\Gamma(1+l_0+i\eta)}{\Gamma(l_0-i\eta)}\int_0^1 t^{i\eta}\,{}_2F_1\left(1+l_0,\ 1-l_0;\ 1;\ t\sin^2\frac{\theta}{2}\right)dt.$$

1° L'expression (3) se prête bien à des calculs approchés pour l_0 suffisamment petit; le calcul exact du deuxième membre, polynome de degré $(l_0 - 1)$, est facile. Quand, d'autre part, l_0 est beaucoup plus grand que η, on peut utiliser la relation exacte

$$C = \frac{\Gamma(1 + l_0 + i\eta)}{\Gamma(l_0 - i\eta)} \left\{ - P_{l_0}(\cos\theta) + \frac{(l_0 + i\eta + 1)\Phi}{1 + i\eta} \right\}, \tag{4}$$

où Φ est le polynome de Rice ${}_3F_2\left[\begin{matrix} 1 + i\eta, & 1 + l_0, & -l_0; \sin^2(\theta/2) \\ 2 + i\eta, & 1 \end{matrix}\right]$; dont on connaît bien les développements asymptotiques dans ce cas [2].

2° En appliquant aux coefficients du développement de Φ en puissances $[\sin^2(\theta/2)]^p$ l'identité

$$\begin{aligned} \frac{\Gamma(1 + i\eta + p)\,\Gamma(2 + i\eta)}{\Gamma(2 + i\eta + p)\,\Gamma(1 + i\eta)} &= \sum_0^{q_0-1} \frac{\Gamma(p + 1)\,(-1)^q\,\Gamma(i\eta + 2)}{\Gamma(p + 1 - q)\,\Gamma(i\eta + 2 + q)} \\ &+ \frac{(-1)^{q_0}\,\Gamma(p + 1)}{\Gamma(p + 1 - q_0)} \frac{\Gamma(i\eta + 2)}{\Gamma(i\eta + 2 + q_0)}\, {}_2F_1[1, q_0 - p; q_0 + i\eta + 2; 1], \end{aligned} \tag{5}$$

on obtient

$$\Phi = \sum_0^{q_0-1} \frac{\Gamma(i\eta + 2)\,(-1)^q}{\Gamma(i\eta + 2 + q)} \left(\operatorname{tg}\frac{\theta}{2}\right)^q P_l^q(\cos\theta) + R, \tag{6}$$

où

$$R = \frac{\Gamma(i\eta + 2)}{\Gamma(i\eta + 2 + q_0)} \frac{1}{\Gamma(1 - q_0)}\, {}_3F_2\left[\begin{matrix} i\eta + 1, & 1 + l_0, & -l_0; \sin^2\frac{\theta}{2} \\ i\eta + 2, & 1 - q_0 \end{matrix}\right].$$

Ce reste R est nul pour $q_0 > l$. Pour $q_0 < l$, on peut le majorer par

$$|R| < \left| \frac{\Gamma(i\eta + 2)}{\Gamma(i\eta + 2 + q_0)} \right| \frac{\Gamma(1 + l_0 + q_0)}{\Gamma(1 + l_0 - q_0)} \frac{\left(\sin^2\frac{\theta}{2}\right)^{q_0}}{\Gamma(1 + q_0)} \sum_0^{l_0 - q_0} \frac{\left[4 \sin^2\frac{\theta}{2}(1 + l_0)^2\right]^n}{(2n)!}.$$

Le développement (6) est utile quand $\eta \gg (1 + l_0)\sin(\theta/2)$.

Une autre expression exacte est utile dans le voisinage de $\theta = \pi$:

$$\begin{aligned} \Phi = (1 + i\eta)\left(\sin^2\frac{\theta}{2}\right)^{-i\eta-1} \Bigg[& \frac{\Gamma(1 + i\eta)}{\Gamma(-i\eta)} \frac{\Gamma(l - i\eta)}{\Gamma(2 + i\eta + l)} \\ & - (-1)^l \int_0^{\cos^2\frac{\theta}{2}} (1 - u)^{i\eta}\, {}_2F_1(1 + l, -l; 1; u)\, du \Bigg]. \end{aligned}$$

3° L'expression (3) peut être évaluée quand $\eta \sim l \gg 1/\sin(\theta/2)$ et $1/\cos(\theta/2)$ par la méthode de la phase stationnaire, après avoir déduit l'expression asymptotique de F de celle des polynomes de Legendre qui

lui sont contigus. Au premier ordre en $\mathrm{Max}(1/\eta,\ 1/l)$, il vient

$$(7)\quad C \sim A_c\, e^{\frac{i\pi}{4}}\, \pi^{-\frac{1}{2}} \left\{ \int_{-\infty}^{\pm\sqrt{2\eta\,[g(x_0)-g(0)]}} e^{-iw^2} \left[1 + \frac{w}{\eta^{\frac{1}{2}}} \frac{\frac{7}{3}\alpha^2 + 1}{\alpha\sqrt{1+\alpha^2}} + \ldots \right] dw - e^{2i\eta\left[\log\sin\frac{\theta}{2} + \alpha\frac{\theta}{2} - g(x_0)\right]} \frac{\sqrt{\alpha(1+\alpha^2)}}{2\eta^{\frac{1}{2}}\left(\operatorname{cotg}\frac{\theta}{2} + \alpha\right)} + O\left(\frac{1}{l}, \frac{1}{\eta}\right) \right\}.$$

Dans cette formule,

$$\alpha = \frac{l}{\eta}, \qquad x_0 = 2\,\mathrm{Arc\,cotg}\,\alpha, \qquad g(x) = \log\sin\frac{x}{2} - \alpha\frac{x}{2}.$$

Les signes $\pm$ sont valables resp. si $\theta > x_0$ ou $\theta < x_0$.

Pour $\theta = x_0$, on retrouve au premier ordre en $\eta^{-1/2}$, ce qui montre ses limitations, la formule « du point 1/4 » de Blair [1]. Le deuxième terme dans (7) oscille comme $e^{il(\theta + x_0)}$. Une modification graduelle de la coupure au voisinage de l_0, telle que celle obtenue en donnant à θ une partie imaginaire, fait disparaître ce terme. Par contre, les oscillations des intégrales de Fresnel demandent une modification plus importante pour être atténuées. On sait qu'elles sont effectivement observées dans certains cas [4]. Nos formules permettent une modification simple en prenant par exemple, dans une zone $l_1 \Leftrightarrow (l_0 - 1)$, un déphasage en

$$\frac{\Gamma(1+l_0+i\eta)}{\Gamma(1+l_0-i\eta)}\,\frac{\Gamma(1+l_0+\alpha-i\eta)}{\Gamma(1+l_0-\alpha+i\eta)}\,\frac{\Gamma(1+l-\alpha+i\eta)}{\Gamma(1+l+\alpha-i\eta)} \quad \text{au lieu de} \quad \frac{\Gamma(1+l+i\eta)}{\Gamma(1+l-i\eta)}.$$

Si $(l_0 - l_1)$ n'est pas trop grand on peut d'ailleurs traiter à part, de façon exacte ou approchée, la région dans laquelle l'influence de la surface du noyau se fait ainsi sentir. L'intérêt de nos formules est précisément qu'elles permettent de déterminer les régions dans lesquelles il est possible d'attendre, des queues de potentiel, la modification la plus grande de l'amplitude de diffusion. Une étude en ce sens [3] a été entreprise et certains résultats feront l'objet d'une prochaine publication. Un autre intérêt est la possibilité de tester des méthodes d'approximation, ce pour quoi la dépendance continue en l_0 s'avère utile.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) R. M. EISBERG et C. E. PORTER, *Rev. Mod. Phys.*, 33, n° 2, 1961, p. 190-230.

(2) S. O. RICE, *Duke Math. J.*, 6, 1940, p. 108-119.

(3) P. SABATIER, *Rapport Annuel C. N. R. S.*, mars 1962 (non publié).

(4) ZUCKER, *Ann. Rev. Nucl. Sc.*, 10, 1960, p. 27-62.

(*Laboratoire de Physique théorique, Faculté des Sciences, Bâtiment* n° 211, *Orsay, Seine-et-Oise.*)

ULTRASONS. — *Expression mathématique des durées t_1, t_2 de la relaxation de la cavitation de gaz et de la cavitation de vapeur, produites par un rayonnement ultrasonore haute fréquence.* Note (*) de MM. **Maurice Degrois** et **Berdj Badilian**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a montré antérieurement l'existence d'une relaxation de la cavitation de gaz et de la cavitation de vapeur dans un liquide soumis à un rayonnement ultrasonore de haute fréquence. On propose maintenant une expression mathématique de la durée de ces cavitations, en fonction de la puissance ultrasonore et de la température du liquide.

Introduction. — Nous avons décrit antérieurement (1) un phénomène de relaxation qui apparaissait dans des liquides soumis à un rayonnement ultrasonore de fréquence 1 MHz, dans certaines conditions de puissance ultrasonore et de température.

L'étude physique du phénomène avait permis d'identifier les deux états périodiques aux phases de cavitation de gaz et de cavitation de vapeur.

L'hypothèse explicative du mécanisme de cette relaxation reposait sur une interprétation de la variation de l'intensité ultrasonore et de la température au cours des deux états, et la relaxation des cavitations se ramenait à un cycle fermé (parallélogramme), coupé par la courbe de vaporisation du liquide irradié [(2), (3)].

Sur cette base, nous proposons maintenant une expression mathématique des durées t_1 et t_2 des deux types de cavitation, en tenant compte des propriétés thermiques du liquide et de la variation de l'intensité ultrasonore au cours du cycle.

Relation de la durée t_1 de la cavitation de gaz à la puissance ultrasonore. — En cavitation de gaz une partie de l'énergie du rayonnement ultrasonore est transformée en chaleur par suite de l'absorption par les bulles de cavitation et de la viscosité apparente du liquide.

Si l'on effectue le bilan des échanges thermiques dans un instant infiniment petit dt, on peut écrire l'équation différentielle des échanges :

$$\text{(1)} \qquad C\,dT = \frac{K_1 P}{J}\,dt - \rho_1 (T - T_r)\,dt - \rho'_1 (T - T_a)\,dt,$$

où :

C est la chaleur spécifique du liquide;

$K_1 P/J$ la partie d'énergie ultrasonore dégradée en chaleur;

P la puissance ultrasonore;

J l'équivalent mécanique de la calorie;

T la température du liquide;

T_r la température des parois de la cuve, qui sont thermostatées;

T_a la température de l'atmosphère surmontant le liquide;

ρ_1 le coefficient des échanges thermiques du liquide avec les parois de la cuve;

ρ'_1 le coefficient des échanges thermiques du liquide avec l'atmosphère.

Dans les conditions expérimentales décrites (1), cuve fermée, la température de l'atmosphère s'égalise assez rapidement avec celle du liquide, dans ce cas le terme des échanges avec l'atmosphère devient négligeable. L'équation différentielle (1) se réduit à la forme

$$C\,dT = \frac{K_1}{J} P\,dt - \rho_1 (T - T_r)\,dt. \tag{2}$$

L'intégration de cette équation, dans l'intervalle de températures T_1, T_2, conduit à

$$t_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C\,dt}{\frac{K_1}{J} P - \rho_1 (T - T_r)},$$

d'où

$$t_1 = \frac{2,3\,C}{\rho_1} \log \frac{P - \frac{J\rho_1}{K_1}(T_1 - T_r)}{P - \frac{J\rho_1}{K_1}(T_2 - T_r)} \tag{3}$$

qui peut s'exprimer sous la forme simplifiée

$$t_1 = \tau_1 \log \frac{P - \alpha}{P - P_p}, \tag{4}$$

puisque la puissance de passage P_p est obtenue pour $t_1 \to +\infty$.

Relation de la durée t_2 de la cavitation de vapeur à la puissance ultrasonore. — Les coefficients K_1 et ρ_1 sont, *a priori*, différents puisque les bulles contiennent maintenant principalement de la vapeur et que l'agitation du liquide est plus faible. On appellera respectivement K_2 et ρ_2 les nouvelles valeurs.

En cavitation de vapeur, une partie de la chaleur du liquide est absorbée par la vaporisation dans les bulles.

Si l'on pose que cette quantité de chaleur Q est proportionnelle à la puissance ultrasonore responsable de la cavitation de vapeur, on peut écrire $Q = a\,(P - P_p)/J$. L'équation différentielle régissant l'état de cavitation de vapeur devient ainsi :

$$C\,dT = \frac{K_2 P - a(P - P_p)}{J}\,dt - \rho_2 (T - T_r)\,dt, \tag{5}$$

soit

$$t_2 = \int_{T_2}^{T_3} \frac{C\,dT}{\frac{K_2 P - a(P - P_p)}{J} - \rho_2 (T - T_r)},$$

d'où

$$t_2 = \frac{2,3\,C}{\rho_2} \log \frac{\frac{J\rho_2}{K_2 - a}(T_2 - T_r) - \frac{a}{K_2 - a} P_p - P}{\frac{J\rho_2}{K_2 - a}(T_1 - T_r) - \frac{a}{K_2 - a} P_p - P}. \tag{6}$$

Cette relation (6) peut encore s'écrire

$$t_2 = \tau_2 \log \frac{\beta - P}{P_f - P}, \qquad (7)$$

puisque la puissance finale de passage P_f est obtenue pour $t_2 \to +\infty$.

Détermination des constantes et vérifications. — La vérification peut s'effectuer en déterminant physiquement les coefficients K_1 et K_2 par la mesure de l'intensité ultrasonore (4), les valeurs de ρ_1 et ρ_2 calculées en traçant la courbe de refroidissement du liquide entre deux limites de température, la chaleur spécifique, etc. Toutes ces valeurs obtenues, en partant d'un exemple, sont alors portées dans les équations générales de t_1 et t_2 et permettent de tracer les courbes théoriques; celles-ci s'ajustent aux courbes expérimentales.

Conclusion. — Les variations générales de t_1 et t_2, en fonction de la puissance ultrasonore, établies théoriquement à partir de l'hypothèse proposée pour expliquer le phénomène, sont en accord avec les résultats expérimentaux. Cette constatation semble confirmer la validité de l'hypothèse formulée pour le déroulement de la relaxation.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) M. DEGROIS et B. BADILIAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 231.
(2) M. DEGROIS et B. BADILIAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 837.
(3) M. DEGROIS et B. BADILIAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1213.
(4) M. DEGROIS et B. BADILIAN, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1943.

(*Laboratoire de Physiologie acoustique, I. N. R. A.,*
Jouy-en-Josas, Seine-et-Oise.)

ONDES EXPLOSIVES. — *Influence de la pression initiale sur la célérité des détonations stables dans les mélanges stœchiométriques propane-oxygène et éthylène-oxygène.* Note (*) de MM. **Christian Brochet, Numa Manson, Marc Rouze** et **Wilhelm Struck**, transmise par M. Gustave Ribaud.

Le faible accroissement (o à 5 m/s, atm.) de la célérité de propagation D de la détonation avec la pression initiale p_f, observé par Dixon ([1]) dans le cas des mélanges stœchiométriques H_2/O_2 et CH_4/O_2 pour $0,25 < p_f < 1,5$ atm, a été depuis, étudié par plusieurs expérimentateurs dans le cas des mélanges H_2/O_2 [$0,25 < p_f < 1$ atm ([2]), $1 < p_f < 12$ atm ([3]), $0,01 < p_f < 0,53$ atm ([4]), $0,7 < p_f < 100$ atm ([5]), $0,2 < p_f < 2$ atm ([6]), $1 < p_f < 70$ atm ([7])], CH_4/O_2 et H_2/Cl_2 ([2]), C_2H_6/O_2 ([3]), C_2H_2/O_2 [([4]), ([5])], $H_2/O_2/N_2$ et A ([5]) HN_3/N_2, $0,01 < p_f < 0,13$ atm ([8]). Toutefois ces expérimentateurs, à l'exception de Moyle ([6]) et de Hajal et Combourieu ([8]), ont fait leurs observations, comme Dixon, dans un seul tube. Ils étaient par conséquent dans l'impossibilité de préciser les valeurs de la célérité D_∞ correspondant au tube de diamètre infini ([9]) dont la connaissance est en toute rigueur nécessaire pour la vérification de la théorie thermoaérodynamique, soit par confrontation directe avec les valeurs des célérités D_{th} calculées, soit par la méthode inverse ([10]). En outre, à l'époque ils n'étaient pas, en général, en mesure de préciser le degré de stabilité des détonations observées.

Compte tenu des résultats des observations récentes qui nous ont conduits ([11]) à définir un critère de stabilité en fixant la dispersion maximale des célérités locales à $\pm$ 0,2 % de la valeur de la célérité moyenne observée sur un parcours de l'ordre de 10 m dans des tubes de diamètre d de 6 à 52 mm, nous avons repris l'étude de l'influence de p_f sur la célérité des détonations et dans ce but effectué des mesures dans les mélanges (P) $C_3H_8 + 5O_2$ et (E) $C_2H_4 + 3O_2$ à la température initiale $T_f = 290 \pm 2$°K.

Les expériences ont été faites dans trois tubes en acier de diamètres intérieurs $\Phi_1 = 14,6$, $\Phi_2 = 28$ et $\Phi_3 = 44$ mm de 18 m de long. Les gaz utilisés avaient une pureté de l'ordre de 99,5 % et la composition des mélanges (préparés dans une bouteille en acier de 400 l de capacité) définie avec une incertitude inférieure à 0,5 %. La pression initiale p_f de 0,2 à 3,4 atm a été déterminée avec une erreur absolue de 0,5 mm de mercure et les célérités mesurées au moyen de sondes d'ionisation (deux bases de 500 mm pour les mesures des célérités locales et de 3100 mm pour la célérité moyenne) [([11]), ([12])] pour les valeurs de p_f variant de 0,3 en 0,3 atm. Les valeurs de D_∞, pour chacune de ces pressions, ont été ensuite déterminées en extrapolant [*cf.* ([12])] vers $\Phi = \infty$ les droites $D(1/\Phi)$ et comparées aux valeurs D_{th}^0 calculées d'après la théorie thermoaérodynamique en assimilant les gaz frais et les gaz brûlés à des mélanges de gaz

parfaits et en utilisant les mêmes données que celles utilisées dans les calculs antérieurs ([13]).

Comme le montre la figure 1 résumant les principaux résultats de nos mesures et de nos calculs : *a.* les valeurs de D_∞ sont systématiquement

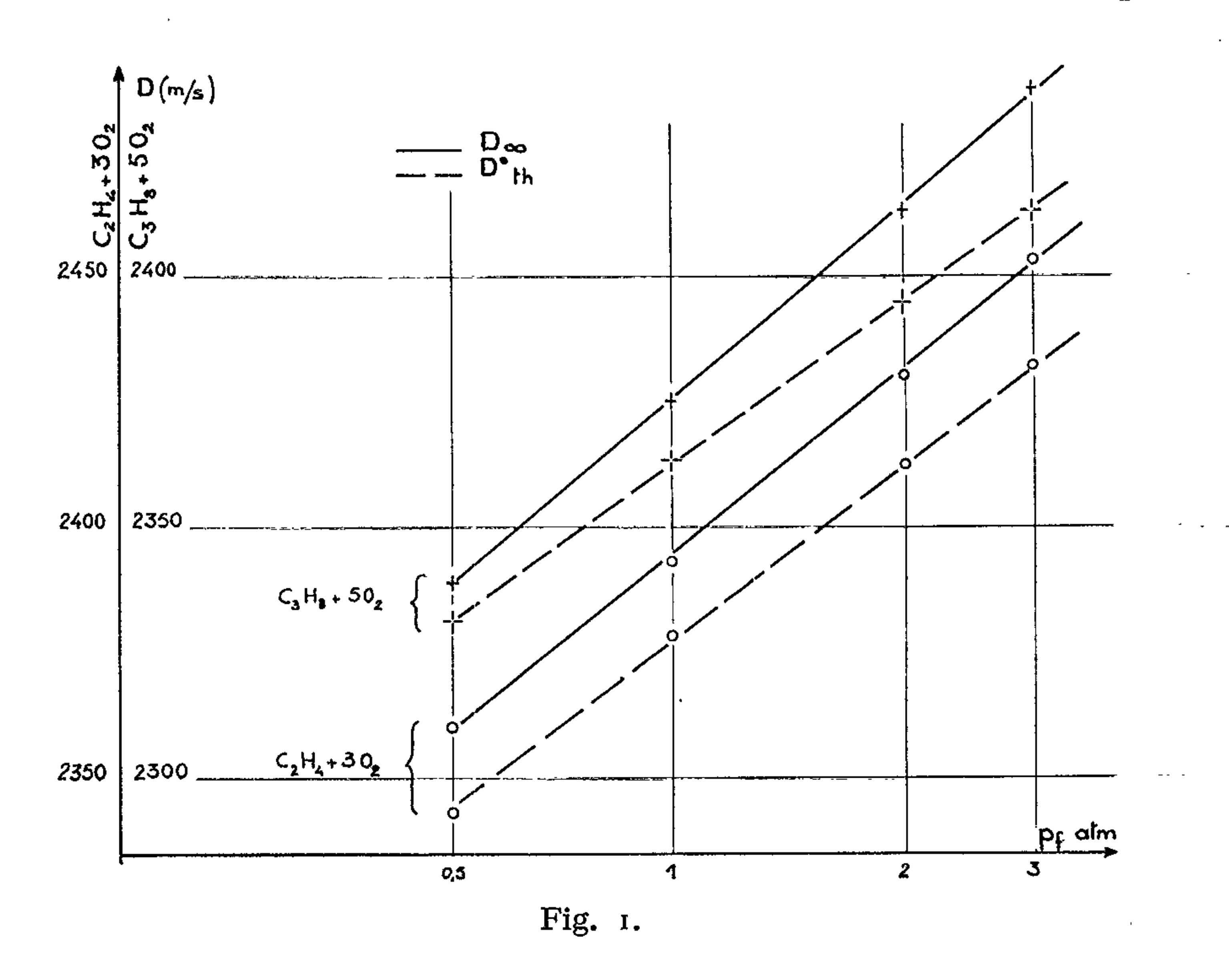


Fig. 1.

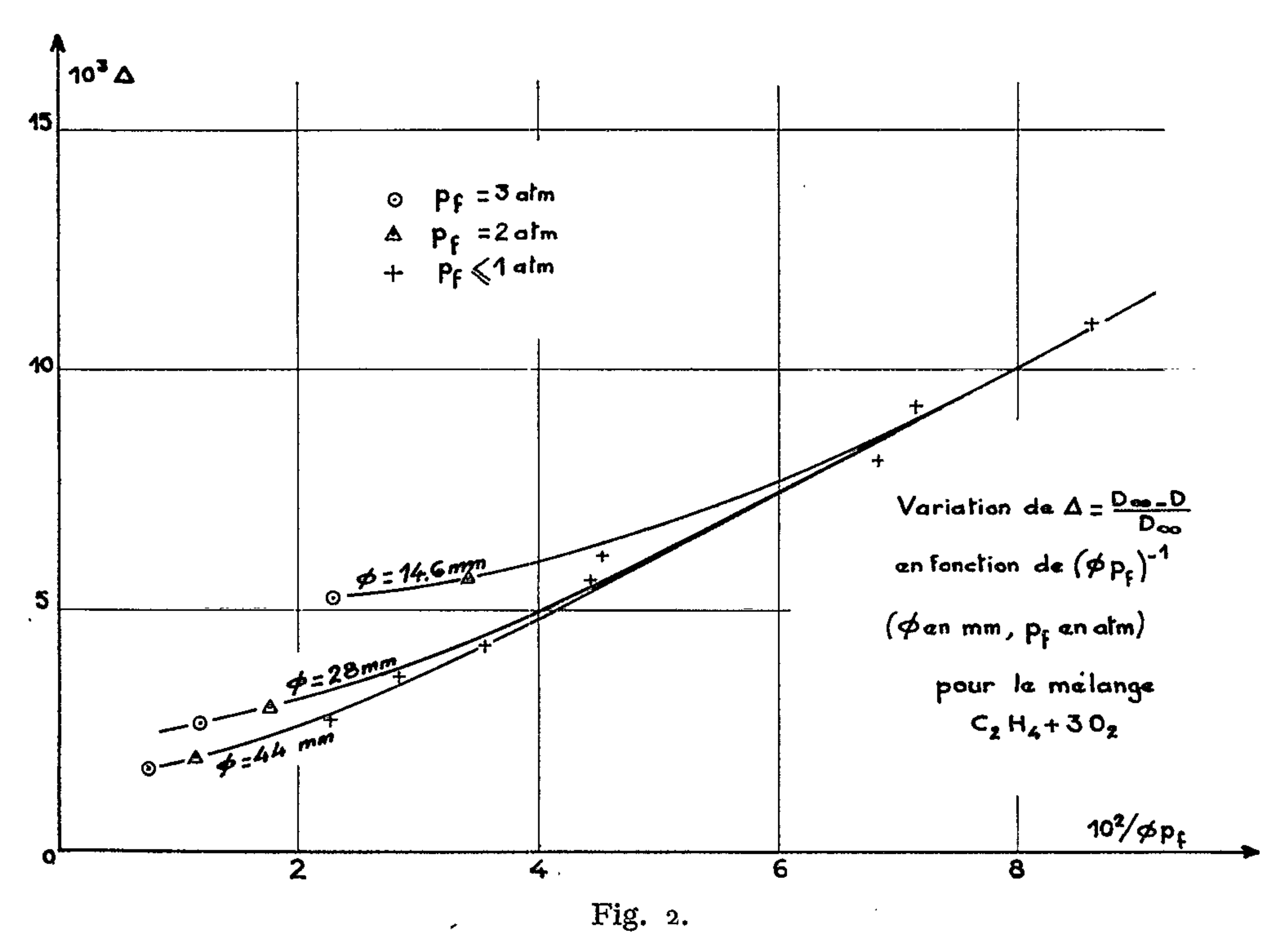


Fig. 2.

supérieures (0,3 à 1 %) à celles de D^0_{th}; *b.* la variation linéaire avec log p_f de D, déjà constatée par Cook et Olson [5] est confirmée pour D_∞ avec une précision de $\pm$ 0,2 %.

On notera que la faible différence entre D_∞ et D^0_{th} semble devoir être encore [13] attribuée au fait que les gaz, frais et brûlés n'obéissent pas à la loi des gaz parfaits. Elle ne peut pas en tous les cas être imputée, comme l'a noté White [14], à la méthode de détermination de D_∞, puisque les célérités D mesurées dans les tubes de différents diamètres sont dans la plupart des cas, et notamment pour $p_f > 1$ atm, supérieures à D^0_{th}.

En ce qui concerne l'influence conjuguée du diamètre et de la pression que Fay [15] a résumée sous la forme $D_\infty - D \cong D_\infty K/p_f\Phi$, le tracé des courbes (*fig.* 2) $\Delta = (D_\infty - D)/D_\infty = K/p_f\Phi$ à $\Phi =$ Cte nous a montré que celles-ci ne tendent à se confondre en une même direction asymptotique que pour $p_f < 1$ atm, Δ tendant à devenir indépendant de p_f pour $p_f > 1$ atm. La loi $\Delta = K/p_f\,\Phi$ mal vérifiée par les résultats de nos mesures aux basses pressions ne l'est pas du tout aux pressions supérieures à 1 atm lorsque la stabilité des détonations tend à augmenter.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) H. B. Dixon, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 200, 1903, p. 315.

(2) A. S. Sokolik et K. I. Schtchelkine, *Zh. Fiz. Khim.*, 5, 1934, p. 1459.

(3) C. A. Hoelzer et W. K. Stobauch, *Rep. Air Univ. Command U. S. A. F.*, Inst. for Technology, G. A. E. 54-11, 1954.

(4) A. L. Bennett et H. W. Wedaa, *2nd O. N. R. Symp. on Detonation*, Washington D. C., février 1955.

(5) M. A. Cook et F. A. Olson, *A. I. Ch. E. J.*, 7, 1955, p. 391.

(6) M. P. Moyle, *Thèse*, University of Michigan, décembre 1956; M. P. Moyle, R. B. Morrisson et S. W. Churchill, *A. I. Ch. E. J.*, 6, 1960, p. 92.

(7) R. L. Gealer, *Thèse*, University of Michigan, juin 1958; R. L. Gealer et S. W. Churchill, *A. I. Ch. E. J.*, 6, 1960, p. 501.

(8) I. Hajal et J. Combourieu, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2346.

(9) Utilisant certains résultats de Moyle (6), Gealer (7) a effectué le calcul de D_∞ avec une approximation qu'il évalue à $\pm$ 0,5 % environ.

(10) N. Manson, *Pure and Applied Chem.*, 5, 1962, p. 579.

(11) N. Manson, Ch. Brochet, J. Brossard et Y. Pujol, *IXth Symp. Int. on Combustion*, Academy Press, Inc., New York, 1963, p. 461.

(12) Ch. Brochet, J. Brossard et N. Manson, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3949.

(13) Ch. Brochet, J. Brossard, N. Manson, M. Rouze et Y. Pujol, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1190.

(14) D. White, *Phys. of Fluids*, 4, 1961, p. 465.

(15) J. Fay, *Phys. of Fluids*, 3, 1959, p. 283.

(*Laboratoire d'Énergétique, E.N.S.M.A.*, et *Faculté des Sciences, Poitiers.*)

ÉLECTRICITÉ. — *Capacité et résistance de polarisation dans les électrolytes dilués*. Note (*) de M. **Jacques Fleury**, transmise par M. Gaston Dupouy.

L'étude du comportement d'une cellule d'électrolyse en courant alternatif permet d'obtenir des renseignements sur la couche de polarisation, c'est-à-dire la double couche à l'interface liquide-électrode, et elle a donné lieu à d'assez nombreux travaux théoriques et expérimentaux ([1]), mais le plus souvent fragmentaires.

On sait qu'une telle cellule présente une résistance et une capacité, en général, très supérieures à celles qu'on pourrait attendre en supposant le liquide homogène dans sa masse; les augmentations de résistance et de capacité, qu'on appelle respectivement résistance de polarisation et capacité de polarisation, dépendent essentiellement de la fréquence, ainsi que la concentration de l'électrolyte.

En utilisant un pont de mesures ([2]) original, du type Nerst mais modifié par l'adjonction d'un circuit diagonal de Wagner et d'un troisième circuit destiné à compenser les impédances parasites diverses, nous avons fait un grand nombre de déterminations de capacités et résistances de polarisation concernant des électrodes de divers métaux (Pt brillant ou platiné, Au, Ag, Pd, Pb, Cu, Zn) plongeant dans divers électrolytes [NaCl, KCl, $AuCl_3$, $Pb(CH_3CO_2)_2$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $AgNO_3$, propionate et alginate de sodium, NaOH, H_2SO_4 et HCl] toujours dilués (concentrations inférieures à 0,1 équiv/l). Pour chaque type d'électrodes et nature d'électrolyte, nous prenions de multiples concentrations (par addition de gouttes de solution concentrée titrée) et nous faisions varier la fréquence de 20 à 20 000 Hz.

Les résultats obtenus sont représentés par des réseaux de courbes donnant les deux termes de l'impédance mesurée, en fonction de la fréquence et de la concentration. Les figures 1 et 2, obtenues dans le cas de solutions de chlorure de sodium entre électrodes planes de palladium de 10×30 mm distantes de 8 mm ([3]), donnent l'allure générale du phénomène, qui ne diffère, d'un cas à l'autre, que par les valeurs numériques. Chaque courbe des deux réseaux correspond à une concentration constante, et les concentrations successives varient en progression géométrique de raison 4, à partir de la concentration initiale $\sigma_0 = 6{,}66 . 10^{-6}$ équiv/l.

Les valeurs données relatives à la résistance et la capacité sont celles obtenues directement au pont, où l'on équilibre la cellule par des résistances et capacités en parallèle, dans la branche étalon. Ce choix, pour la réalisation du pont, ne préjuge en rien d'un schéma équivalent pour la cellule. Remarquons cependant que les valeurs du schéma « parallèle » présentent l'avantage, par rapport aux valeurs « série » habituellement

utilisées, de montrer qu'aux fréquences élevées, la capacité tend vers une valeur constante, que nous n'atteignons, d'ailleurs, que dans le cas des solutions relativement peu concentrées. Si l'on prend la capacité limite C_p obtenue ainsi pour l'eau pure ou des solutions diluées, on trouve qu'elle correspond à la capacité géométrique $C = \varepsilon_0 (\varepsilon_r S/e)$, avec $\varepsilon_r \simeq 80$. Les valeurs « série » ne permettent pas cette interprétation, ce qui montre qu'en haute fréquence le schéma parallèle est préférable.

L'augmentation énorme de capacité aux basses fréquences est due à la formation progressive de couches de polarisation, qui ont d'autant mieux le temps de se constituer que la fréquence est plus basse. On voit que si N tend vers zéro, et pour les solutions les plus concentrées, la pente des courbes diminue en valeur absolue; la capacité tend ainsi vers une

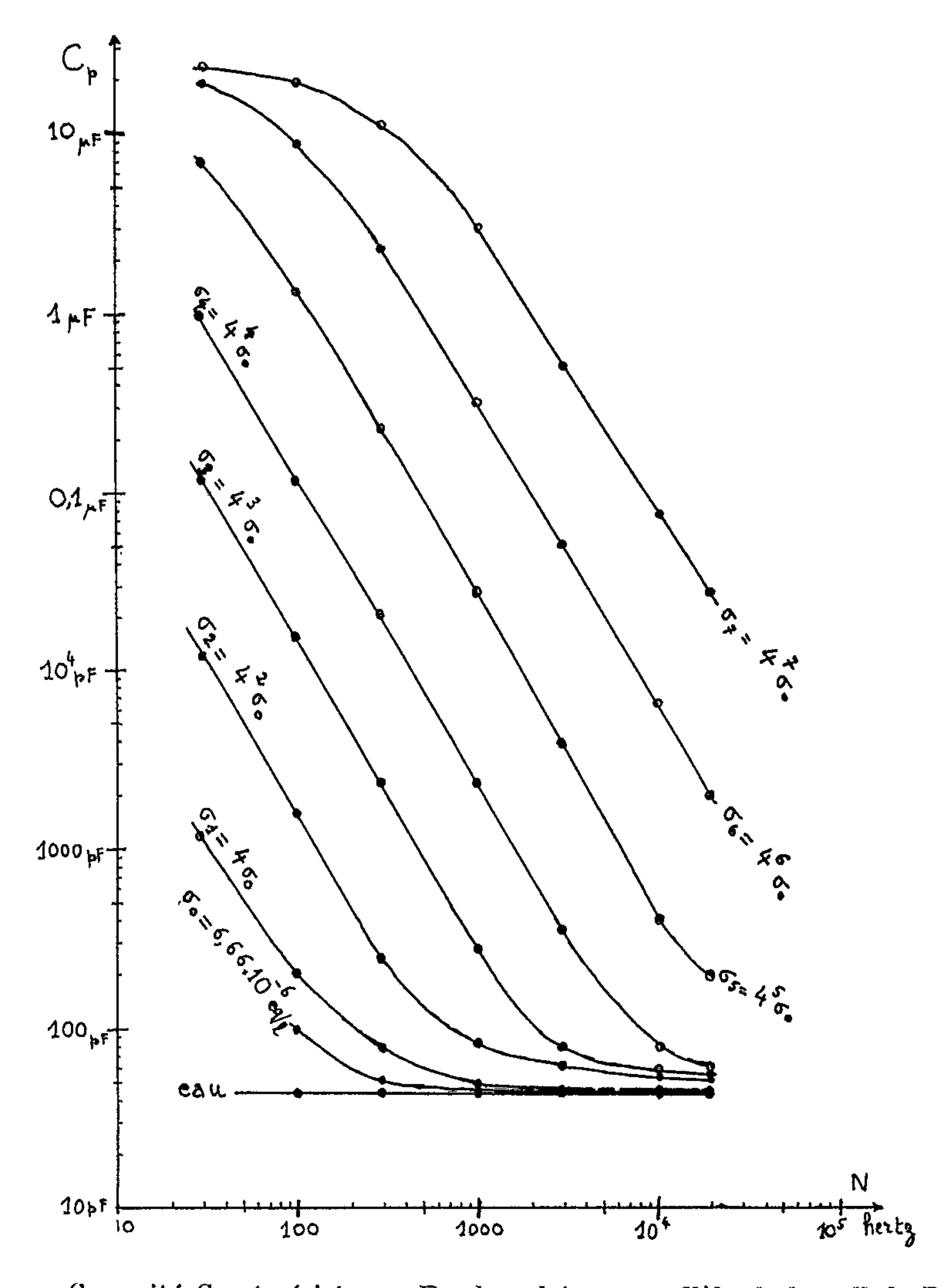


Fig. 1 et 2. — Capacité C_p et résistance R_p du schéma parallèle de la cellule Pd/Cl-Na/Pd en fonction de la fréquence N et de la concentration σ (échelles logarithmiques).

valeur maximale, celle qu'on mesurerait en courant continu, et qui correspondrait à la saturation de toute la surface de l'électrode.

Le graphique des résistances montre lui aussi un palier du côté des hautes fréquences; la résistance correspondant à ce palier est bien celle de la masse du liquide, qu'on peut calculer à partir des valeurs classiques de conductance équivalente. Remarquons d'ailleurs que, sauf aux concentrations trop faibles, pour lesquelles l'influence des ions de l'eau est prépondérante, la différence d'ordonnées des paliers est à peu près constante. Puisqu'il s'agit de concentrations, en progression géométrique, et d'échelle logarithmique pour les résistances, cela montre que ces résistances-limites obéissent à la loi de Kohlrausch : conductivité proportionnelle à la concentration, qui convient dans le cas d'électrolytes forts en solutions diluées.

On remarque, dans le bas de la figure 2, le recoupement des courbes de résistance pour les plus fortes concentrations; à première vue, il paraît anormal de trouver par exemple, pour $N < 120$, une résistance plus forte, pour la concentration $\sigma_7 = (4)^7 \sigma_0$ équiv/l, que pour une concentration quatre fois plus faible. On peut l'interpréter en remarquant que si, pour la solution la moins diluée, la résistance de la masse liquide est certainement plus faible, par contre, la résistance de polarisation est beaucoup plus forte, puisqu'il y a quatre fois plus d'ions par unité de volume; et pour les fréquences suffisamment basses, la résistance de polarisation devient beaucoup plus importante que celle de la masse

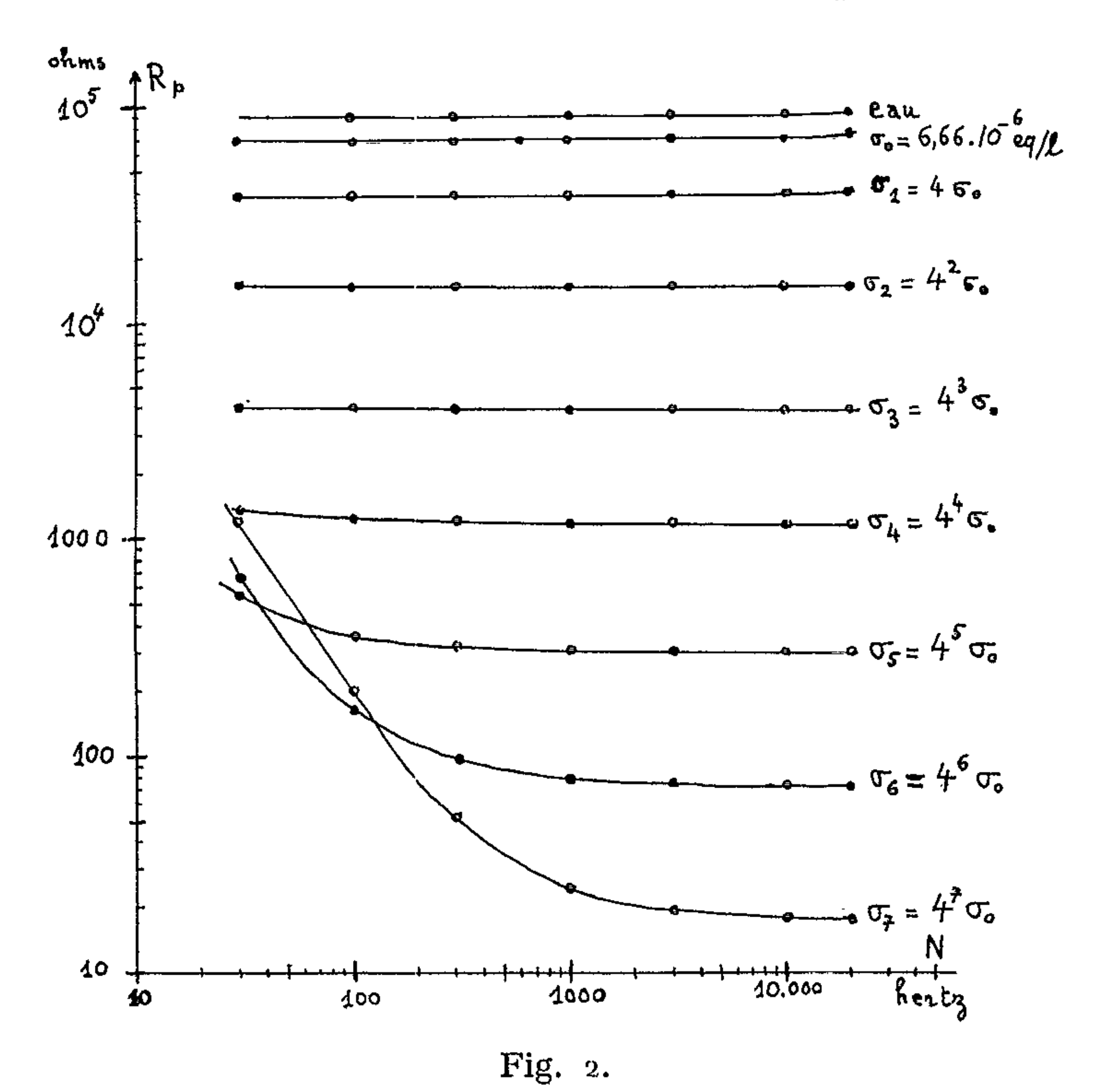


Fig. 2.

liquide, ce qui explique l'inversion des conductances par rapport aux concentrations.

En conclusion, l'utilisation d'un pont spécialement mis au point nous a permis de déterminer, dans un large domaine de fréquences et de concentrations, l'impédance de cellules d'électrolyse de constitutions très variées, et d'en donner une représentation sous forme de réseaux de valeurs « parallèle » dont l'emploi nous semble préférable à celui des valeurs « série » utilisées habituellement.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) Citons par exemple : JONES, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 2919; JAFFÉ, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1071-1087; GRAHAME, *J. Electrochem. Soc.*, 99, 1952, p. 370 C.

(2) J. FLEURY, *J. Phys. Rad.*, 22, 1961, p. 845-846.

(3) Mesures faites en collaboration avec M. J. Tourenne.

(Laboratoire de Physique S. P. C. N. et d'Électrotechnique, Faculté des Sciences de Bordeaux.)

MAGNÉTISME. — *Effet de la substitution du fer par le scandium sur les propriétés cristallines et magnétiques des grenats d'yttrium et de gadolinium.* Note (*) de MM. **Gérard Villers**, **Paul Lombard** et **Jean Loriers**, transmise par M. Louis Néel.

On étudie l'effet de la substitution du fer par le scandium sur les propriétés cristallines et magnétiques des grenats d'yttrium et de gadolinium. Cette substitution a pour conséquence de dilater la maille cristalline, de modifier la valeur de la saturation absolue, d'abaisser la température de Curie ainsi que celle du point de compensation. On donne une interprétation des résultats obtenus.

Dans une étude antérieure ([1]) nous avons décrit les effets de la substitution des ions ferriques par les ions Al^{3+}, Ga^{3+} et Cr^{3+} sur les propriétés de certains grenats de terres rares tels que ceux de gadolinium qui présentent un point de compensation et ceux d'yttrium qui n'en possèdent pas. Il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude similaire avec le scandium, qui, bien que très proche des terres rares du point de vue chimique, semble se substituer préférentiellement au fer dans ces ferrites. Dans ce but, nous avons préparé deux séries de composés répondant à la formule

$$(5-x)\,Fe_2O_3,\quad x\,Sc_2O_3,\quad 3\,Yt_2O_3$$

(Yt désignant, soit l'yttrium, soit le gadolinium). Les mélanges, pour chaque valeur de x, ont été obtenus par coprécipitation des hydroxydes à partir de solutions de chlorures ou nitrates; les sels d'yttrium, gadolinium et scandium, provenant de séparations par échanges d'ions, avaient une pureté supérieure à 99,9 %. Après calcination des hydroxydes à 700°C, les oxydes mixtes ont été traités à 1350°C pendant 4 h dans l'oxygène et refroidis jusqu'à la température ambiante en 15 h environ dans la même atmosphère.

L'examen micrographique a montré, pour toutes les compositions étudiées, l'existence d'une seule phase qui, d'après les diagrammes de diffraction X, présente la structure cubique du grenat. De plus, on constate que le paramètre a_0 de la maille cristalline croît linéairement en fonction de la teneur x en Sc_2O_3. La figure 1 représente les variations de a_0. Cette dilatation de la maille cristalline est conforme à l'hypothèse d'une substitution du scandium dans le sous-réseau du fer car le rayon d'ion de Sc^{3+} (0,83 Å) est plus grand que celui de Fe^{3+} (0,67 Å). Si le scandium s'introduisait dans le sous-réseau des terres rares, on devrait observer, au contraire, une diminution de a_0 et la présence de nouvelles phases. Il faut remarquer, par ailleurs, le parallélisme des deux droites $a_0 = f(x)$ qui montre que la substitution du fer par le scandium s'opère de façon analogue dans ces deux groupes de composés.

Sur ces grenats nous avons mesuré l'aimantation dans différents champs depuis la température ambiante jusqu'à celle de l'hélium liquide. Nous avons déterminé, par extrapolation, la saturation absolue σ_0 μ_B;

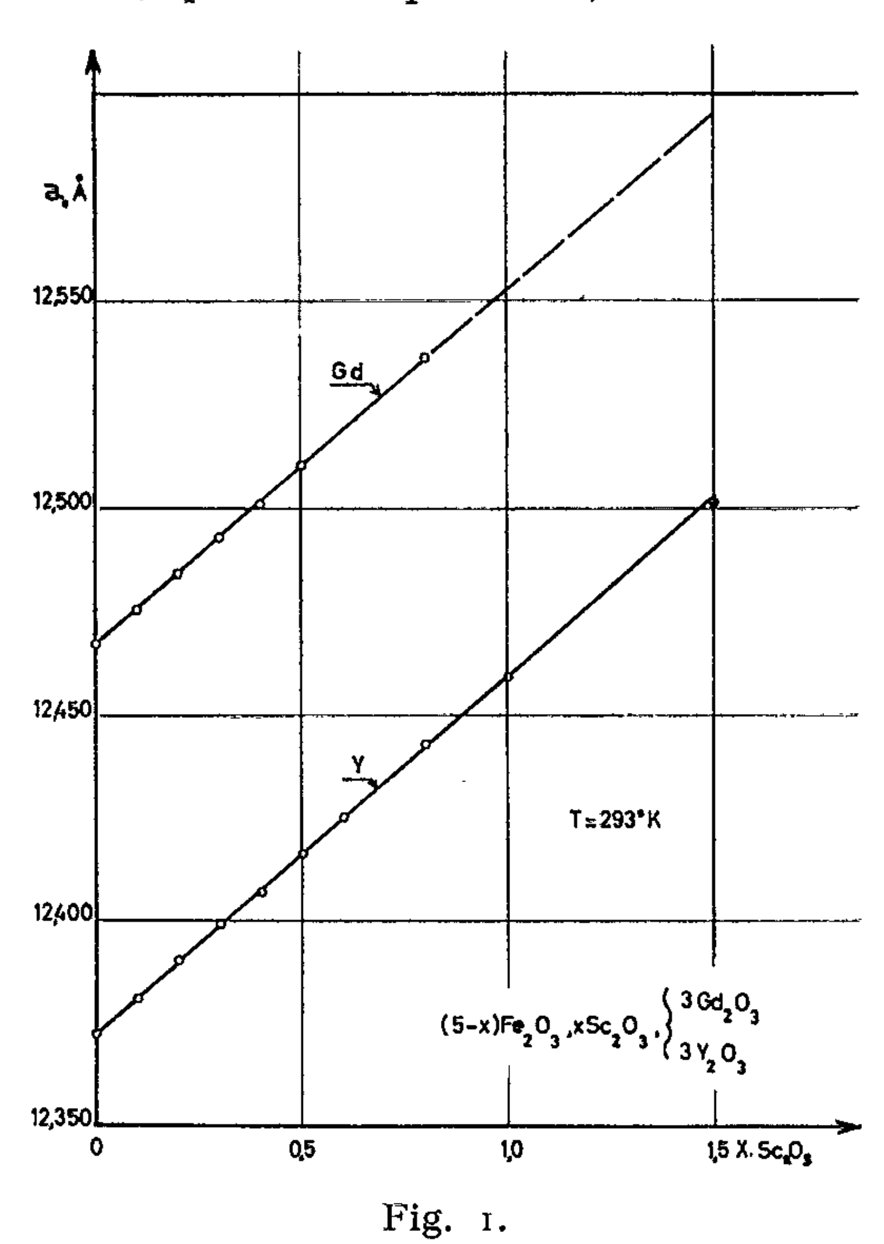


Fig. 1.

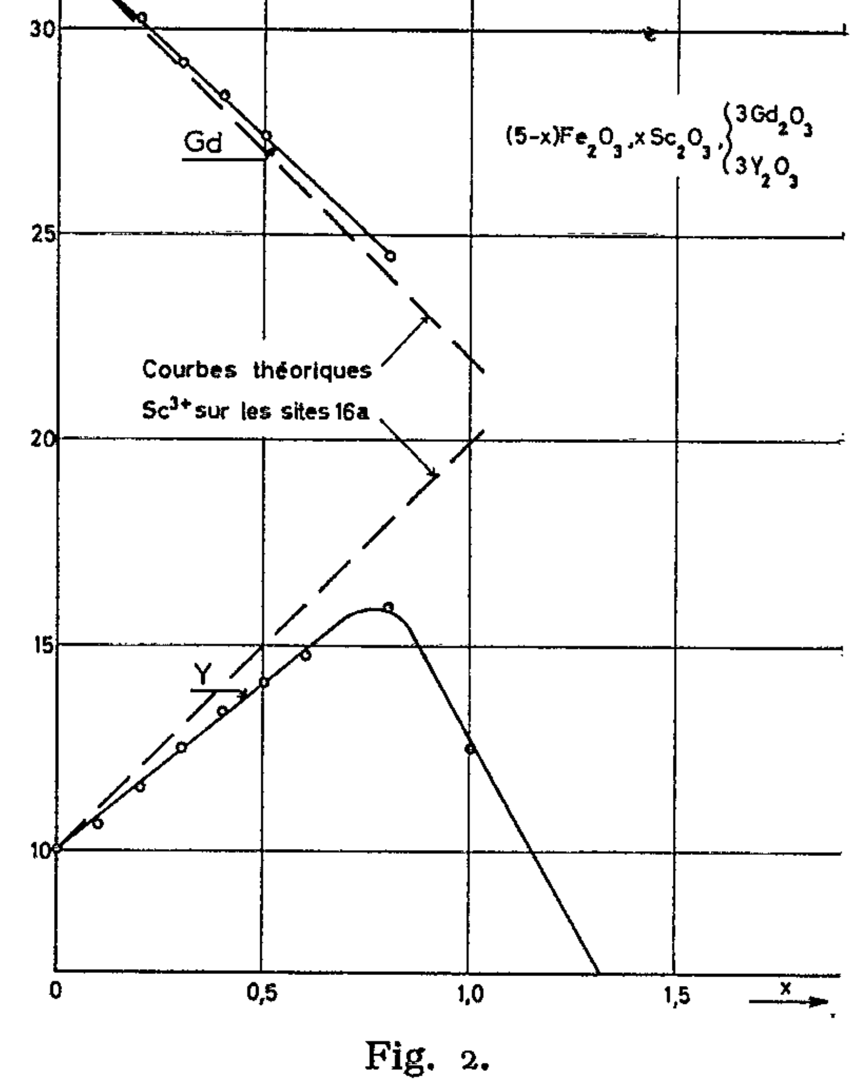


Fig. 2.

les courbes de la figure 2 représentent ses variations en fonction de x. On remarquera que, dans le cas des grenats d'yttrium, l'aimantation spontanée augmente linéairement jusqu'à $x \simeq 0{,}8\ Sc_2O_3$, puis décroît rapidement au-delà. Par contre, pour les ferrites de gadolinium substitués, $\sigma_0\ \mu_B$ diminue régulièrement avec x.

Ces résultats peuvent s'interpréter dans le cadre de la théorie de Néel sur le ferrimagnétisme des grenats de terres rares ([2]). Il est connu que, dans la maille du grenat, les ions métalliques occupent trois sites cristal-

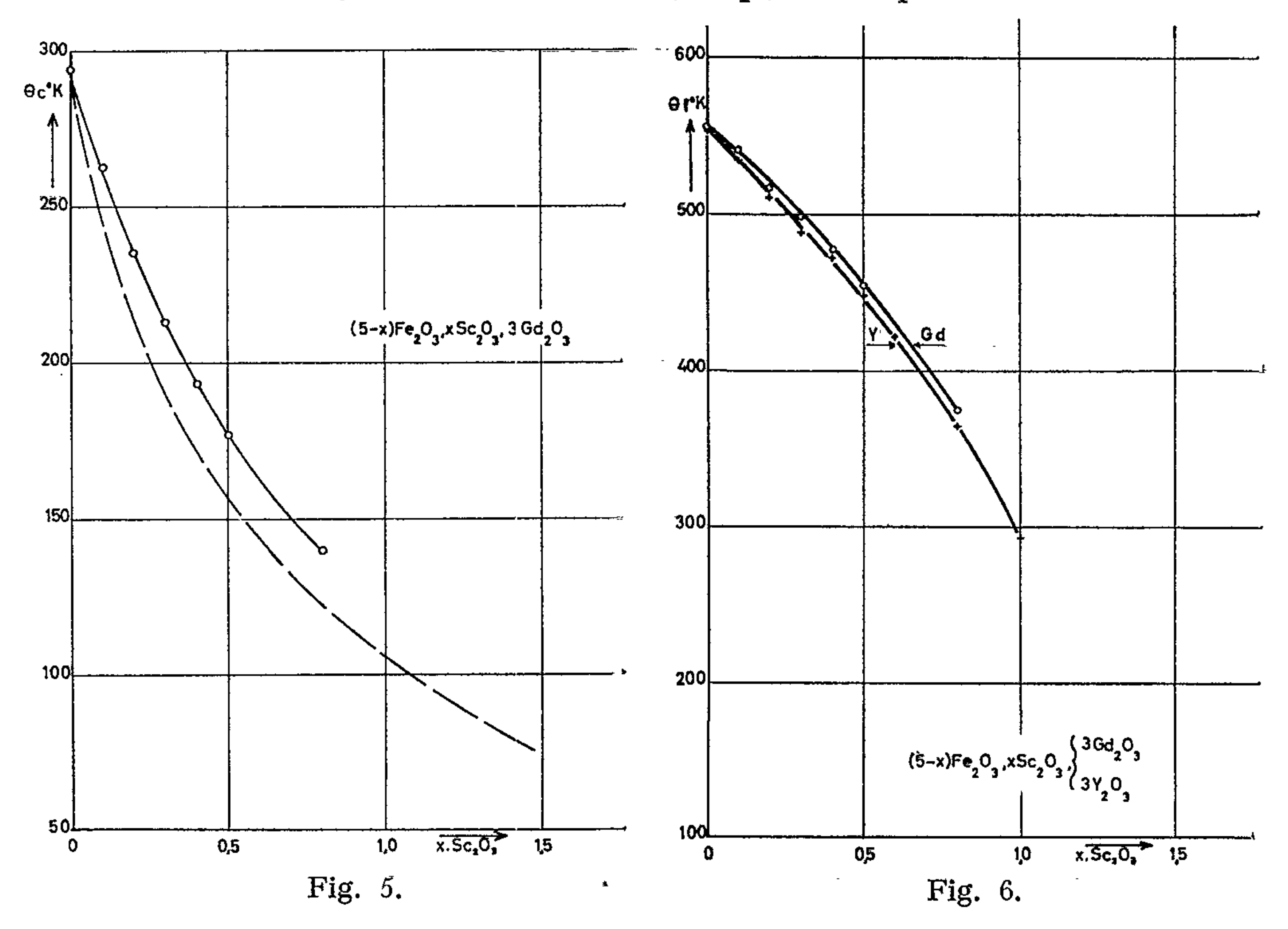


Fig. 5. Fig. 6.

lographiques. Les ions terres rares, les plus volumineux, se placent sur les sites 24 c, alors que les ions ferriques se répartissent dans les cavités octaédriques 16 a et tétraédriques 24 d.

Rappelons que l'aimantation spontanée du grenat simple, rapportée à la molécule-gramme, est donnée par la relation :

$$\sigma_0\ \mu_B = [6\,Mc - (6\,M d - 4\,M a)], \tag{1}$$

expression dans laquelle Mc, Md et Ma désignent respectivement les aimantations des ions terres rares et ferriques placés sur les sites cristallographiques c, d et a. Les ions Sc^{3+} ayant, d'une part un rayon d'ion plus grand que l'ion ferrique, d'autre part une tendance marquée à l'hexacoordinance, on peut admettre qu'ils se fixeront préférentiellement dans les cavités octaédriques 16 a plus grandes que les cavités 24 d. Avec ces hypothèses, les valeurs théoriques de l'aimantation spontanée des grenats substitués, en fonction de x, sont données par la relation :

$$\sigma_0\mu_B = 6\,Mc - [6\,M d - (4 - 2x)\,M a]. \tag{2}$$

En supposant que l'ion Fe^{3+} soit porteur de 5 μ_B et l'ion Gd^{3+} de 7 μ_B, l'expression (2) devient

$$\sigma_0 \mu_B = 10(1 + x) \mu_B$$

pour le grenat d'yttrium substitué et

$$[42 - 10(1 + x)] \mu_B$$

pour celui de gadolinium. Les droites correspondantes ont été représentées en traits interrompus sur la figure 2. On remarque que l'aimantation doit augmenter en fonction de x pour les grenats à base d'yttrium, alors qu'on doit s'attendre à une diminution de la saturation pour ceux de gadolinium. Nos résultats expérimentaux sont conformes à ces conclusions; la divergence observée par rapport à la courbe théorique pour de fortes valeurs de x, en particulier dans les grenats d'yttrium, peut s'expliquer par la dilution croissante des ions magnétiques, ou peut-être par la présence d'une faible proportion d'ions Sc^{3+} en position 24 *d*. On constate que la courbe expérimentale relative aux grenats de gadolinium est en meilleur accord avec les valeurs calculées, ce qui prouve bien l'importance du nombre des porteurs de moments. La figure 3 traduit, en fonction de x, la variation des températures de compensation θ_c °K des grenats de gadolinium; elle est en bon accord avec la courbe théorique établie suivant nos hypothèses.

Enfin, les courbes de la figure 4 donnent, pour les différentes valeurs de x, les variations de la température de Curie θ_f °K. La décroissance de θ_f °K, liée à l'augmentation de la quantité de Sc_2O_3, est due à la dilution des ions magnétiques.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) G. VILLERS, R. PAUTHENET et J. LORIERS, *J. Phys. Rad.*, 20, nos 2-3, 1959, p. 382.

(2) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 8.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du solide*
et *Laboratoire des Terres rares, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

MAGNÉTISME. — *Influence du traitement thermique sur l'élévation de la courbe de première aimantation due à la variation de tension pour le permalloy à 60 % de nickel.* Note (*) de MM. **Osamu Yamada** et **Tomio Nagashima**, transmise par M. Louis Néel.

Dans le domaine de Rayleigh, l'augmentation de susceptibilité, sur la courbe de première aimantation, causée par changement de tension est très nette avant le traitement thermique mais faible après le traitement thermique. D'autre part, la résistance électrique ne varie pas, en élevant la tension, avant le traitement thermique, tandis qu'elle augmente en fonction de la tension après le traitement thermique.

Ainsi que nous l'avons montré dans des Notes antérieures ([1]), on observe sur un fil de matériau ferromagnétique une augmentation anomale de première aimantation, soit pour une augmentation de tension, soit pour une diminution de tension selon la nature de l'échantillon et le signe de la magnétostriction de l'échantillon. Cet effet se présente plus ou moins sur tous les matériaux ferromagnétiques, mais quand on étudie des échantillons de la même substance dont les champs coercitifs sont différents, on observe que l'effet se produit en général très nettement, si le champ coercitif est grand et légèrement si le champ coercitif est petit.

Pour éclaircir le mécanisme de l'effet nous avons étudié l'influence du traitement thermique sur cet effet et sur le changement de la résistance électrique en fonction de la tension pour l'échantillon tréfilé de permalloy à 60 % de nickel. En reprenant les notations des Notes antérieures ([1]), nous représentons l'effet $Y_\sigma(\sigma_a\sigma_b)$ dans le cas d'une augmentation de tension par les formules suivantes

$$Y_\sigma(\sigma_a\sigma_b) = J(\underline{\sigma_a\sigma_b}) - J(\underline{\sigma_b}), \qquad \sigma_a < \sigma_b, \tag{1}$$

$$Y_\sigma(\sigma_a\sigma_b) = k_\sigma J(\underline{\sigma_b})(\sigma_b - \sigma_a)^n, \tag{2}$$

où nous désignons par $J(\underline{\sigma_a\sigma_b})$ la courbe de première aimantation tracée sous une tension σ_b après désaimantation sous une tension σ_a et par $J(\underline{\sigma_b})$ la courbe de première aimantation tracée sous une tension σ_b après désaimantation sous la même tension σ_b, k_σ étant une constante.

Nous avons mesuré d'abord la résistance électrique de l'échantillon sous une tension σ_b, après désaimantation sous une tension nulle σ_a, et changement de tension de σ_a à σ_b dans un champ nul, pour calculer le pourcentage de l'augmentation de la résistance

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_a} = \frac{\rho_b - \rho_a}{\rho_a},$$

où l'on désigne par ρ_a la résistance électrique de l'échantillon sous une tension σ_a et par ρ_b celle de l'échantillon sous une tension σ_b, et ensuite nous avons déterminé les valeurs $Y_\sigma(\sigma_a\sigma_b)$, en appliquant le champ magnétique.

La figure 1 *a* donne les valeurs $\Delta\rho/\rho_a$ avant le traitement thermique ($H_c = 4,9$ Oe) en fonction des différences des tensions σ_b et σ_a, en éliminant la partie de l'augmentation de la résistance électrique causée par l'élongation élastique de l'échantillon et sur la figure 1 *b* sont représentées les valeurs $Y_\sigma(\sigma_a \sigma_b)$ avant le traitement thermique correspondant à 2, 5

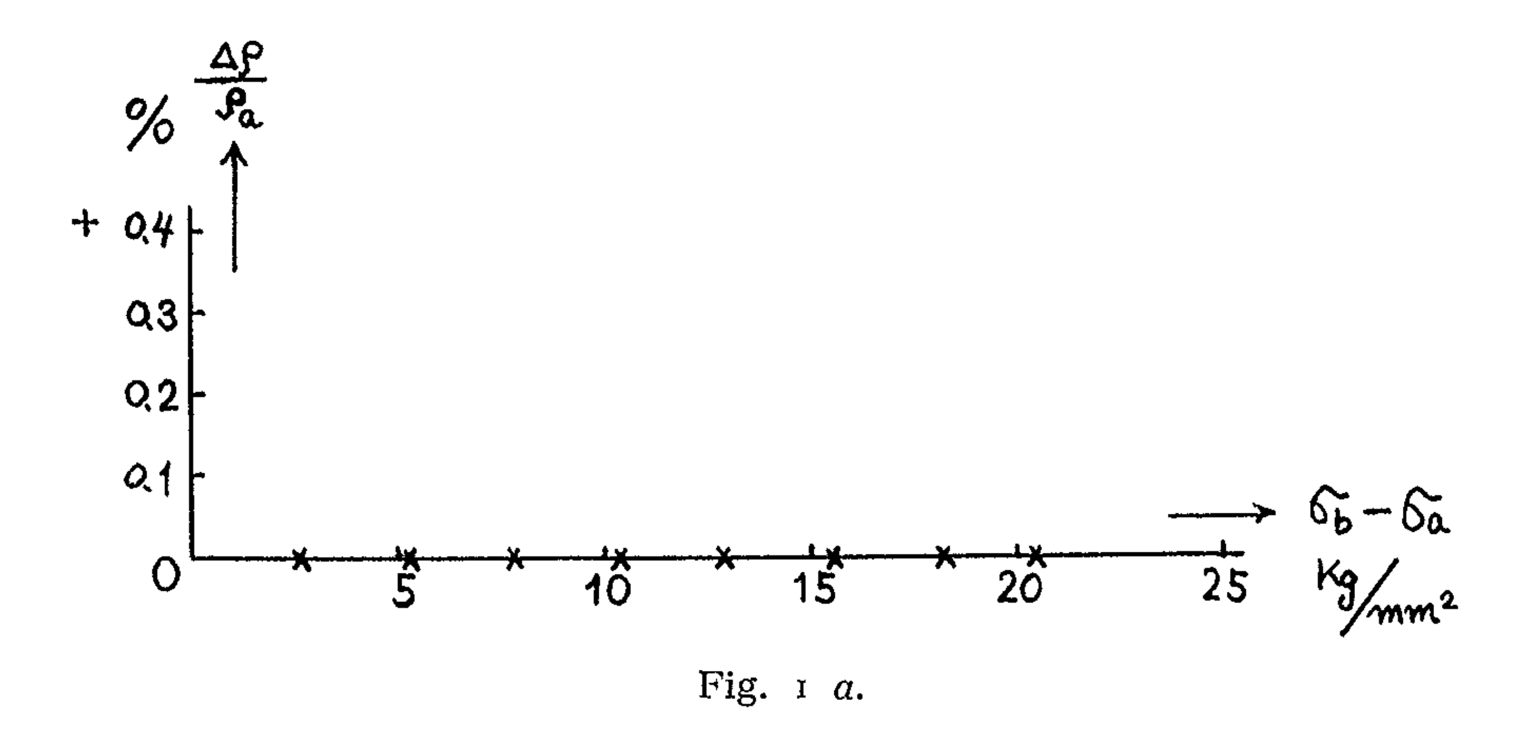


Fig. 1 *a*.

et à 10 u. é. m. de l'aimantation $J(\sigma_b)$ en fonction des différences des tensions σ_b et σ_a.

Dans ce cas, on a constaté la validité de la formule (2) et nous avons obtenu $n \simeq 1$.

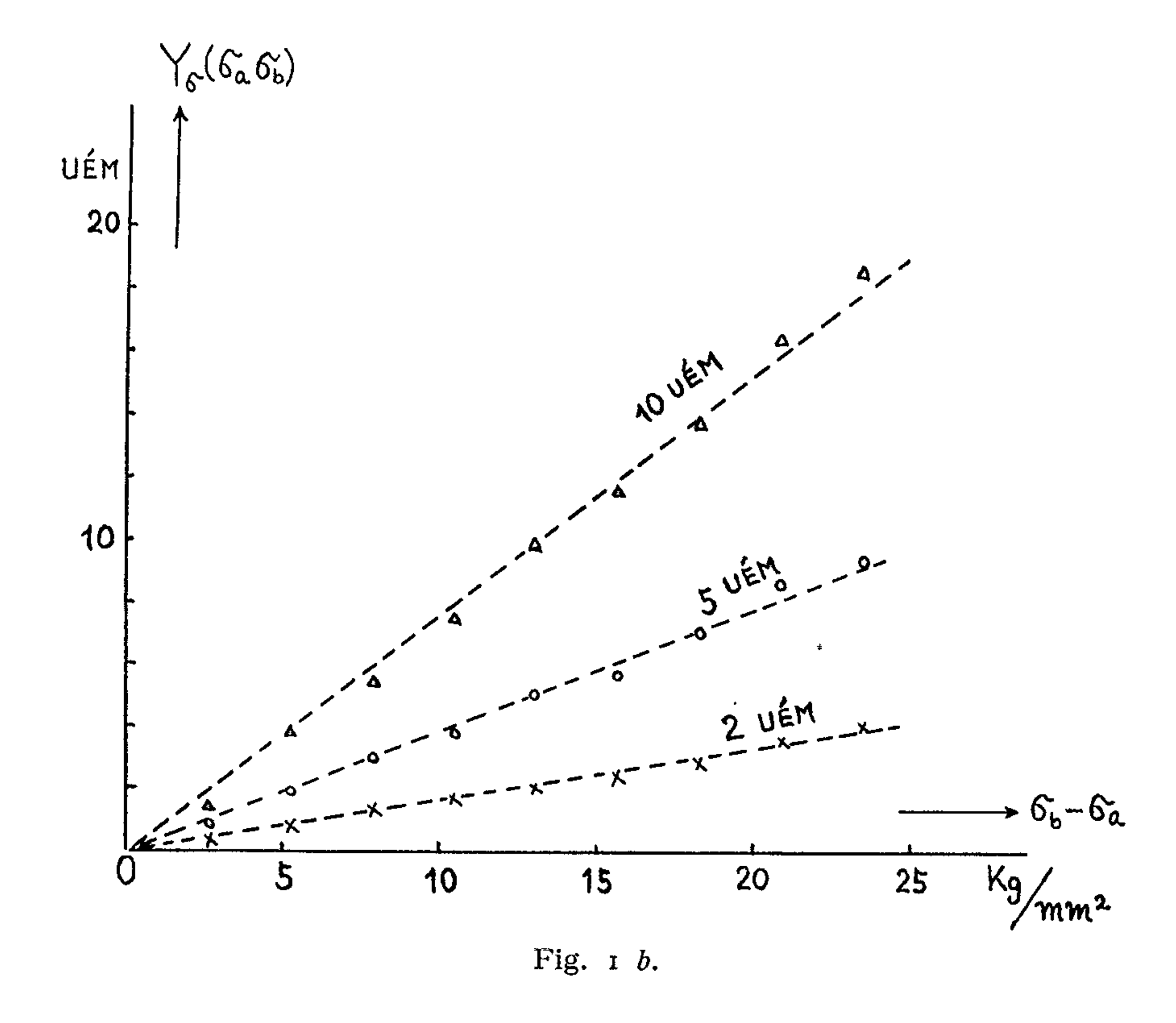


Fig. 1 *b*.

Sur les figures 2 *a* et 2 *b* nous avons représenté l'augmentation de la résistance électrique $\Delta\rho/\rho_a$ et les valeurs $Y_\sigma(\sigma_a \sigma_b)$ en fonction de la différence $\sigma_b - \sigma_a$ après le traitement thermique sous hydrogène à 800°C

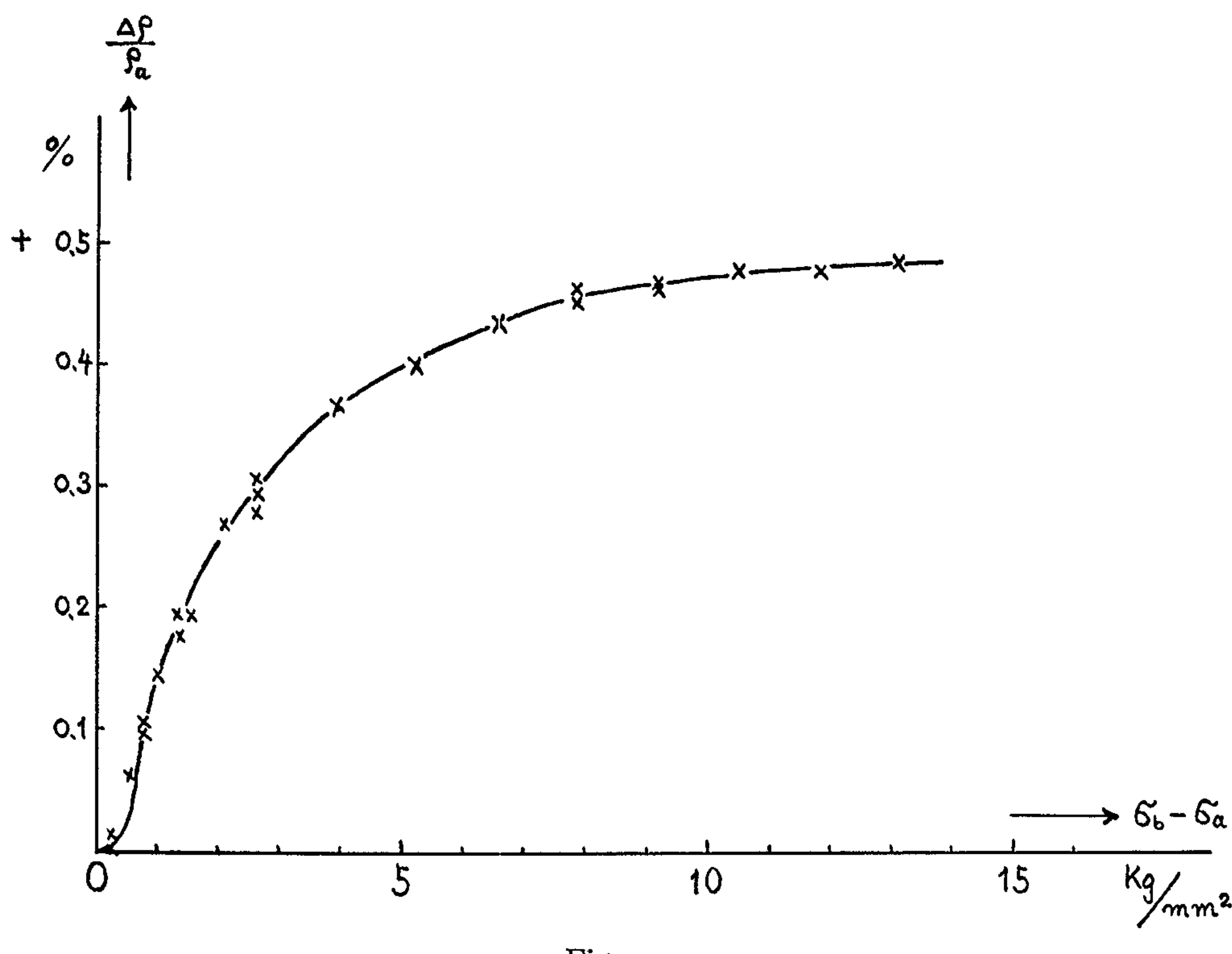


Fig. 2 *a*.

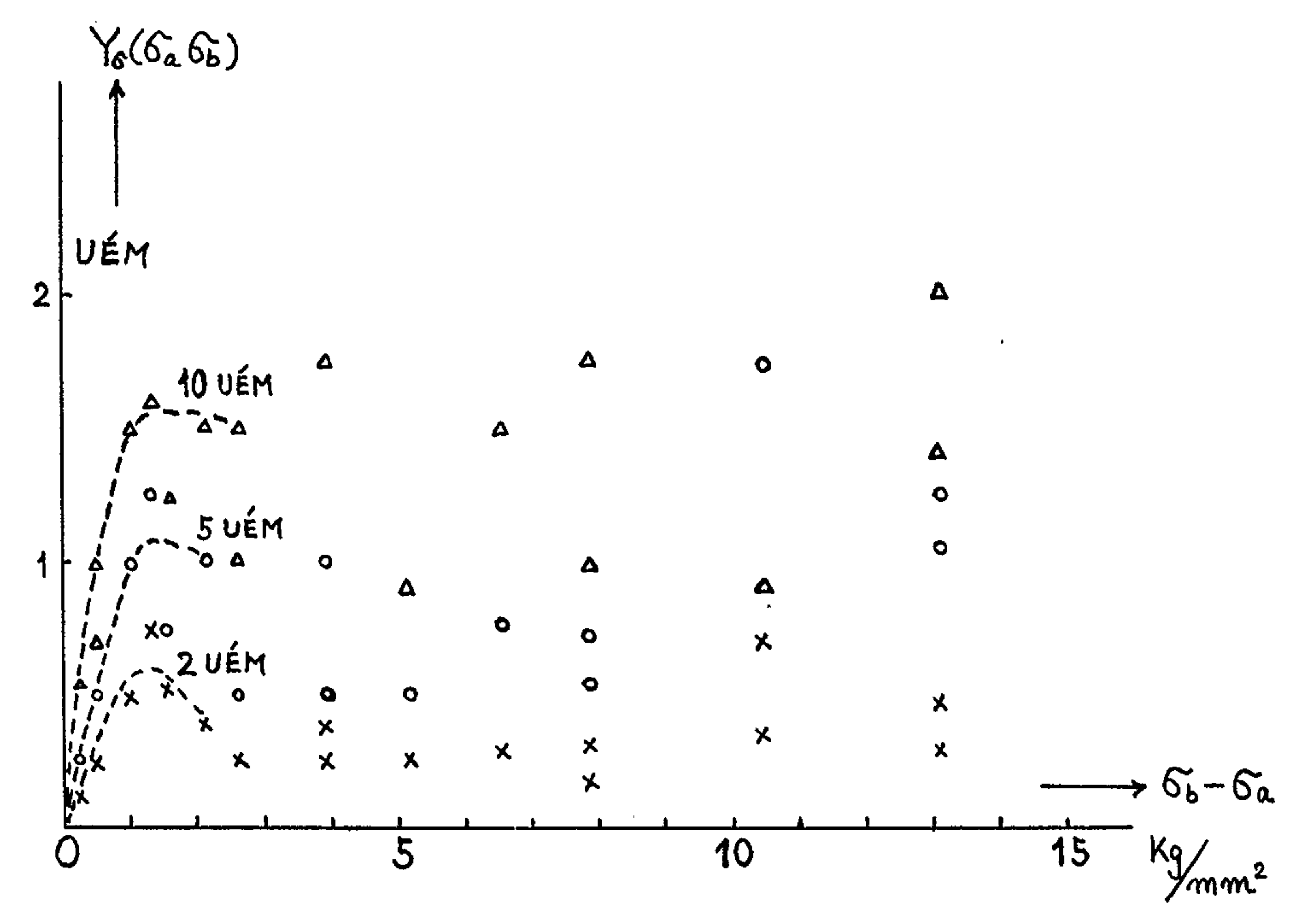


Fig. 2 *b*.

pendant 1 h; suivi par un refroidissement lent dans un four ($H_c = 0{,}22$ Oe). Dans le cas de l'échantillon traité thermiquement, nous n'avons observé qu'un effet très faible et peu reproductible et la formule (2) n'est pas valable.

D'après ces expériences on constate qu'on observe un effet très net qui se produit conformément à la formule (2), si la tension ne dépasse pas une certaine valeur σ_c (la tension critique, jusqu'à laquelle des domaines ne bougent pas), qui varie probablement selon la nature de l'échantillon et la valeur du champ coercitif de l'échantillon, et qu'il n'y a pas d'augmentation de résistance électrique de l'échantillon, en changeant la tension de σ_a à σ_b, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de nouvelles orientations des domaines élémentaires, en élevant la tension de σ_a à σ_b. Par contre, on n'observe qu'un effet très faible et la formule (2) n'est pas valable, si la tension dépasse σ_c. En même temps, il y a une augmentation de résistance électrique, c'est-à-dire une réorientation des domaines élémentaires liée à l'augmentation de tension.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 70 et 1260.

(*Electrotechnical Laboratory, Nagata-cho, Chiyoda-ku, Tokyo, Japon.*)

MAGNÉTISME. — *Sur une solution stable et périodique du problème de la répartition de l'aimantation spontanée dans une couche mince ferromagnétique.* Note (*) de M. **Robert Jay Spain**, transmise par M. Louis Néel.

En général, dans un milieu ferromagnétique de grandes dimensions, le changement de direction du vecteur aimantation $\vec{M}$ entre deux domaines voisins se produit de manière que la condition div $\vec{M} = 0$ soit satisfaite à travers l'épaisseur de la paroi. Néel [1] et Kaczer [2] ont montré que, dans une lame ferromagnétique suffisamment mince, des parois pour lesquelles div $\vec{M} \neq 0$ peuvent être énergétiquement plus avantageuses. Kaczer [3] a aussi étudié le changement de direction de l'aimantation entre deux domaines voisins dans un matériau massif, lorsque la condition div $\vec{M} \neq 0$ est imposée par l'orientation de l'aimantation dans les domaines voisins.

Dans cette Note, nous envisageons un problème un peu différent : étant donné une lame mince ferromagnétique uniaxe, nous cherchons à déterminer une solution stable et périodique de la répartition de l'aimantation spontanée correspondant à div $\vec{M} \neq 0$ (*figure*). Nous supposons que la direction de l'aimantation ne varie que suivant l'axe d'anisotropie, et assez lentement pour que l'énergie d'échange puisse être négligée. L'énergie totale de la paroi se réduit alors à la somme des énergies d'anisotropie et magnétostatique.

Nous exprimons l'énergie d'anisotropie sous la forme $E_K = - K \cos^2 \theta (x)$, où $\theta (x)$ est l'angle que l'aimantation fait avec l'axe de facile aimantation. Le couple agissant sur le vecteur aimantation, dû à l'énergie d'anisotropie, est donc

$$C_K = - 2 K \cos \theta (x) \sin \theta (x).$$

Calculons maintenant le couple dû au champ magnétique créé par la configuration d'aimantation considérée. Une bande élémentaire de la couche située à l'abscisse x', de hauteur α égale à l'épaisseur de la couche et d'épaisseur dx', porte une charge superficielle de valeur

$$M \frac{d}{dx'} [\cos \theta (x')] \, dx'.$$

Si nous négligeons la variation du champ à travers l'épaisseur de la lame, le champ en un point d'abscisse x, produit par une telle bande chargée,

située en x' et s'étendant à l'infini dans la direction y, se calcule aisément et l'on trouve :

$$dH = 4M \frac{d}{dx'}[\cos\theta(x')] \operatorname{arc\,tg} \frac{\frac{\alpha}{2}}{x - x'} dx',$$

d'où pour le champ total en x :

$$H = 4M \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dx'}[\cos\theta(x')] \operatorname{arc\,tg} \frac{\frac{\alpha}{2}}{x - x'} dx'.$$

Le couple magnétostatique s'écrit donc

$$C_M = 4M^2 \sin\theta(x) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dx'}[\cos\theta(x')] \operatorname{arc\,tg} \frac{\frac{\alpha}{2}}{x - x'} dx'.$$

Le vecteur aimantation se trouve dans un état d'équilibre lorsque $C_K + C_M = 0$, soit

$$4M^2 \sin\theta(x) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dx'}[\cos\theta(x')] \operatorname{arc\,tg} \frac{\frac{\alpha}{2}}{x - x'} dx' - 2K \sin\theta(x)\cos\theta(x) = 0$$

ou, pour des solutions non triviales de cette équation,

$$4M^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dx'}[\cos\theta(x')] \operatorname{arc\,tg} \frac{\frac{\alpha}{2}}{x - x'} dx' - 2K \cos\theta(x) = 0.$$

Or

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dx'}[\cos\theta(x')] \operatorname{arc\,tg} \frac{\frac{\alpha}{2}}{x - x'} dx' = \cos\theta(x') \operatorname{arc\,tg} \frac{\frac{\alpha}{2}}{x - x'}\Bigg]_{-\infty}^{x} + \cos\theta(x') \operatorname{arc\,tg} \frac{\frac{\alpha}{2}}{x - x'}\Bigg]_{x}^{\infty}$$

$$- \int_{-\infty}^{\infty} \cos\theta(x') \frac{\frac{\alpha}{2}}{(x - x')^2 + \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2} dx'$$

$$= \pi \cos\theta(x) - \int_{-\infty}^{\infty} \cos\theta(x') \frac{\frac{\alpha}{2}}{(x - x')^2 + \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2} dx'.$$

La condition d'équilibre devient alors

$$(4\pi M^2 - 2K)\cos\theta(x) - 4M^2 \int_{-\infty}^{\infty} \cos\theta(x') \frac{\frac{\alpha}{2}}{(x - x')^2 + \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2} dx' = 0.$$

En prenant la transformée de Fourier de cette équation, et en remarquant que la somme est de la forme d'une intégrale de convolution, nous pouvons écrire

$$(4\pi M^2 - 2K)\,F[\cos\theta(x)] - 4M^2 F[\cos\theta(x)]\,F\left[\frac{\frac{\alpha}{2}}{x^2 + \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2}\right] = 0,$$

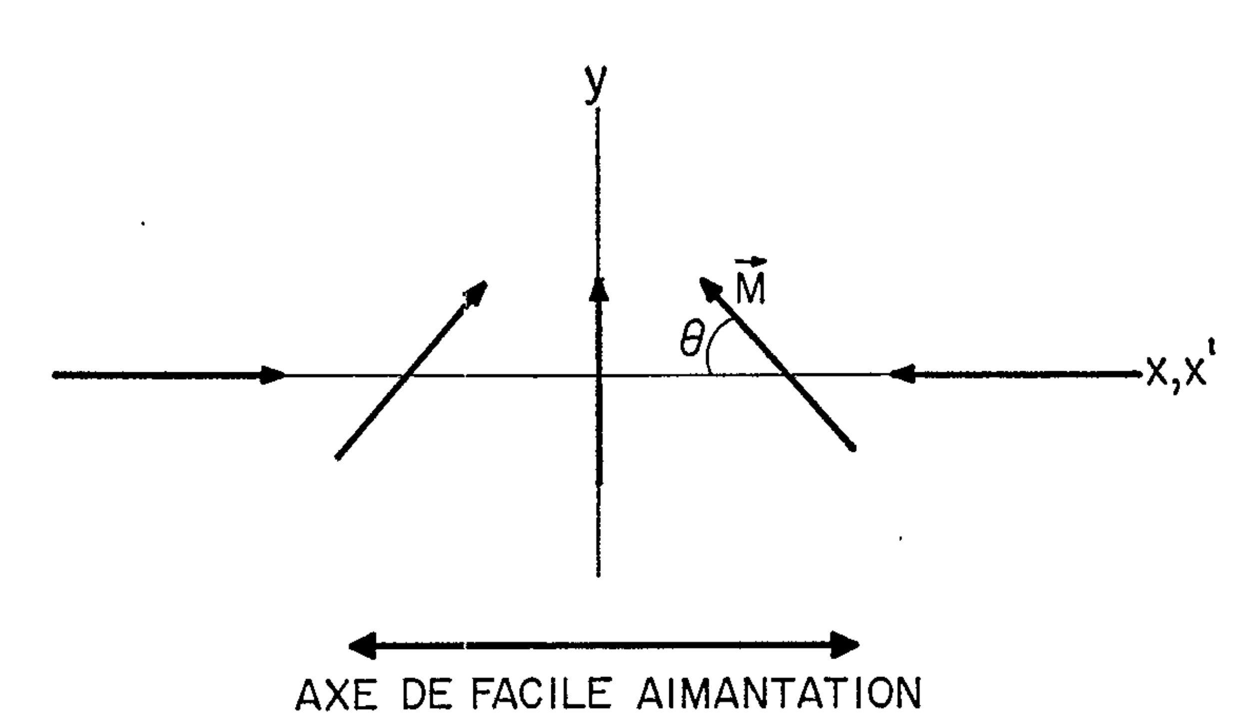
où $F[f(x)]$ représente la transformée de Fourier de la fonction $f(x)$.

Or

$$F\left[\frac{\frac{\alpha}{2}}{x^2+\left(\frac{\alpha}{2}\right)^2}\right]=\pi e^{-\frac{\alpha}{2|\omega|}},$$

ce qui permet d'écrire la condition sur la transformée de la fonction $\cos\theta(x)$:

$$\left[(4\pi M^2-2K)-4\pi M^2 e^{-\frac{\alpha}{2|\omega|}}\right]F[\cos\theta(x)]=0.$$



Variation de la direction de l'aimantation.
Le plan de la figure est celui de la lame.

Il en résulte que la transformée de $\cos\theta(x)$ est toujours nulle, sauf si ω prend les valeurs annulant le coefficient de $F[\cos\theta(x)]$, soit

$$\omega=\pm\frac{2}{\alpha}\ln\left(1-\frac{K}{2\pi M^2}\right), \qquad \text{avec} \quad K<2\pi M^2.$$

La fonction $\cos\theta(x)$ est donc de la forme

$$\cos\theta(x)=\pm\sin\left[\frac{2x}{\alpha}\ln\left(1-\frac{K}{2\pi M^2}\right)\right],$$

d'où nous concluons

$$\theta(x)=\pm\frac{\pi}{2}\pm\frac{2x}{\alpha}\ln\left(1-\frac{K}{2\pi M^2}\right)$$

ou lorsque $K\ll 2\pi M^2$,

$$\theta(x)=\pm\frac{\pi}{2}\pm\frac{K}{\pi M^2}\frac{x}{\alpha},$$

θ varie donc linéairement avec x.

Pour les valeurs habituelles des paramètres dans les couches minces, la variation de θ avec x est suffisamment lente pour qu'il soit justifié de négliger l'énergie d'échange ainsi qu'il a été fait.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) L. NÉEL, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 533.
(2) J. KACZER, *Czechosl. J. Phys.*, 7, 1957, p. 557.
(3) J. KACZER, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 120.
(4) R. J. SPAIN, *Thèse*, Paris, 1963.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise* et *Laboratory for Electronics, Inc., Boston, Massachusetts.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME. — *Transmission d'énergie par le mode « Hélicon » dans un guide coaxial.* Note (*) de M. **Jacques Grémillet**, présentée par M. Maurice Ponte.

Dans un guide coaxial est insérée une pastille de InSb. L'énergie amenée par le coaxial est transmise vers la charge à travers InSb suivant le mode de propagation « Hélicon ». La comparaison, entre théorie et expérience, de la valeur de la perte d'insertion est effectuée.

Analyse. — L'existence de propagations différentes pour des ondes électromagnétiques, polarisées circulairement en sens contraire, traversant un semi-conducteur soumis à une induction magnétique, a été découverte par P. Aigrain ([1]) et vérifiée expérimentalement [([2]), ([3])] dans diverses conditions de travail. La structure proposée ici permet une comparaison directe, entre théorie et expérience, sur l'énergie transmise.

Une pastille de forme cylindrique d'antimoniure d'indium est placée en travers d'un guide coaxial, une induction magnétique continue étant en outre créée parallèlement au coaxial. Dans ces conditions, il est connu [([1]), ([2]), ([3])] que InSb transmet seulement (par effet « Hélicon ») une des deux composantes polarisées circulairement du champ électromagnétique (polarisé rectilignement) amené par le coaxial, InSb ayant pour cette onde transmise une constante diélectrique apparente scalaire fonction de **B** et de la fréquence.

La forme mathématique de cette constante diélectrique est simple si les dimensions transversales de InSb sont grandes devant la longueur d'onde dans ce milieu (longueur d'onde dans le milieu supposé indéfini). On est alors ramené au problème connu de la transmission d'une onde électromagnétique tombant à incidence normale sur une lame de diélectrique, ce qui permet de calculer le rapport de la puissance transmise à la puissance incidente.

Ce rapport est trouvé égal à

$$\frac{P_t}{P_i} = \left| \frac{1 + \dfrac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\dfrac{\mu_2}{\mu_1}}{2\sqrt{\dfrac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\dfrac{\mu_2}{\mu_1}}} \operatorname{sh}\left(j\omega\sqrt{\varepsilon_2\mu_2}\, d\right) + \operatorname{ch}\left(j\omega\sqrt{\varepsilon_2\mu_2}\, d\right) \right|^{-2}.$$

La figure ci-après montre la correspondance obtenue entre relevés expérimentaux et théorie. Les divergences obtenues à la fréquence la plus basse sont dues au fait que les dimensions transversales ne sont plus

grandes devant la longueur d'onde dans InSb. Cette expérimentation montre la possibilité d'existence de l'effet « Hélicon » même si le milieu de part et d'autre de InSb n'autorise pas la propagation des ondes polarisées circulairement et ouvre la porte à des utilisations comme isolateur sur coaxial.

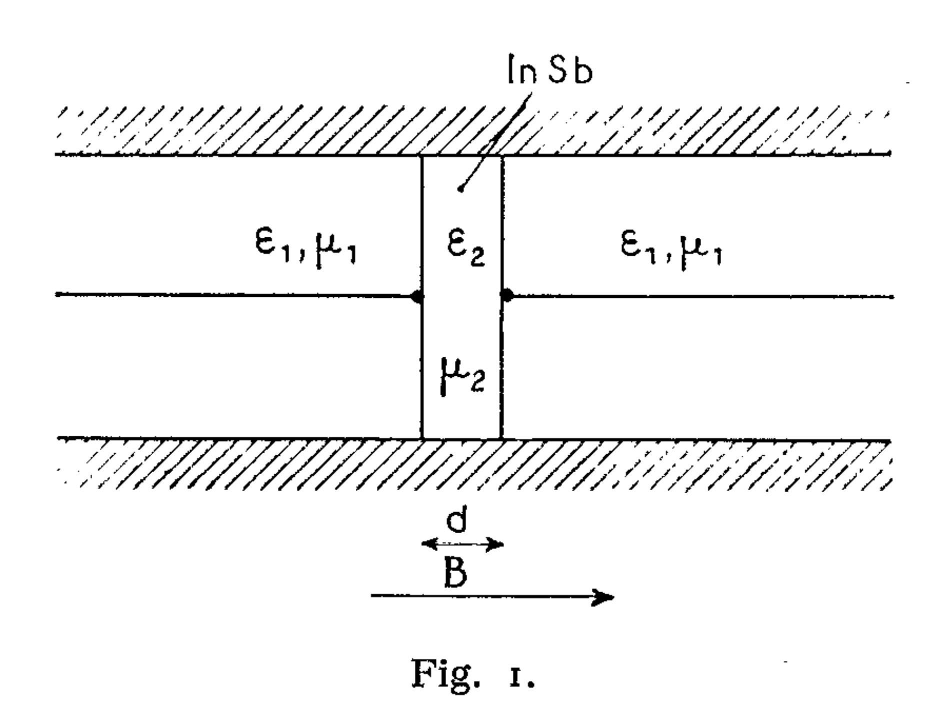


Fig. 1.

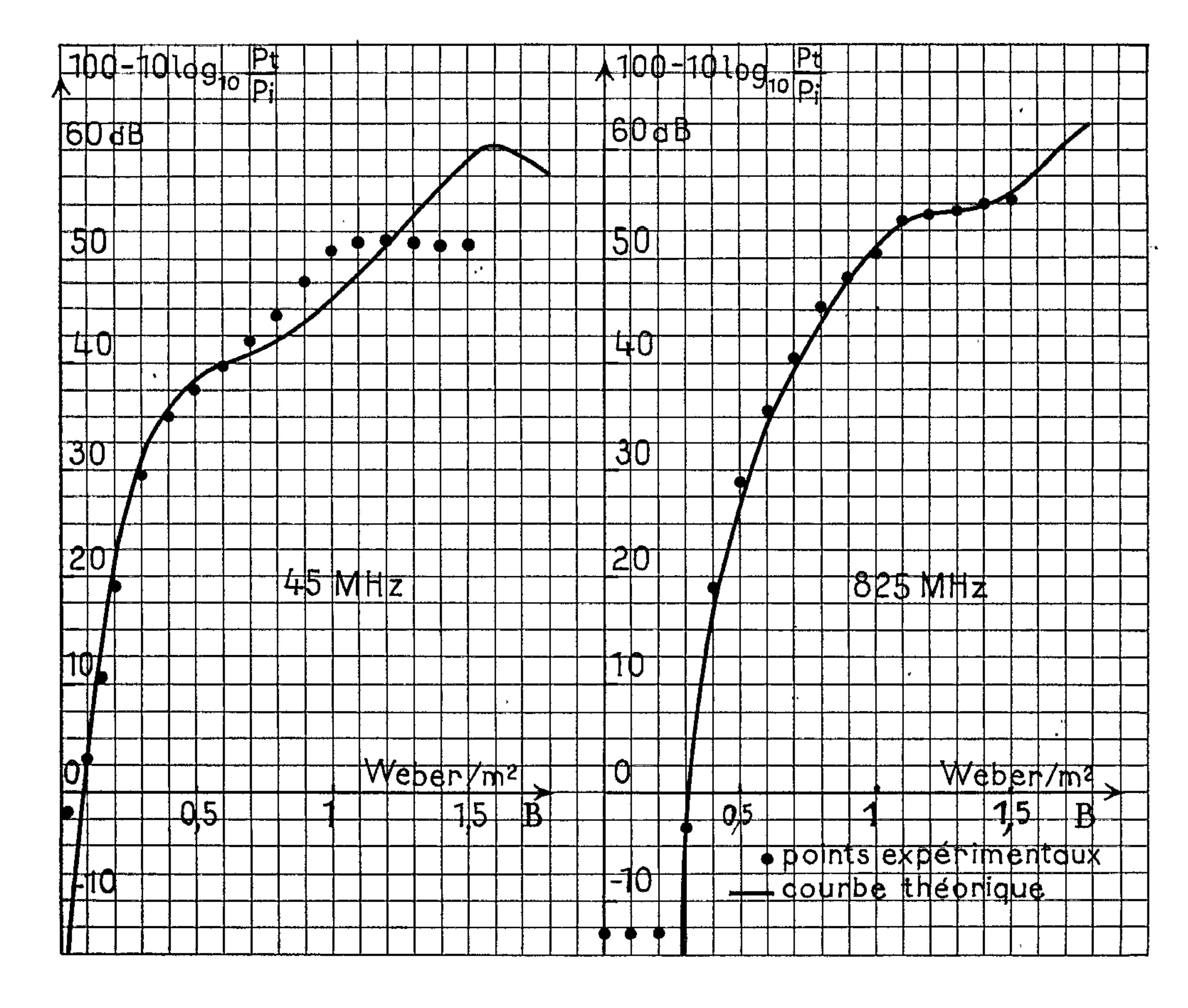


Fig. 2.

(*) Séance du 23 septembre 1963.

(1) P. AIGRAIN, *Procedings of the international on semi-conductor physics*, Prague, 1960; Czechoslovakian Academy of Sciences, Prague, 1961.

(2) LIBCHABER et VEILEX, *Phys. Rev.*, 127, 1962, p. 774.

(3) GRÉMILLET, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2792.

(*Compagnie Générale de Télégraphie sans Fil,*
Centre de Recherches physicochimiques,
12, *rue de la République, Puteaux, Seine.*)

ÉLECTRONIQUE. — *Oscillations d'une triode : relations entre les paramètres critiques et les classes de fonctionnement.* Note (*) de M. **Lefteri Sideriadès**, présentée par M. Louis de Broglie.

Étant donné le circuit classique d'une triode montée en oscillatrice avec couplage par mutuelle inductance, on montre que les valeurs critiques de la mutuelle délimitant la zone des oscillations stables correspondent aux fonctionnements de la lampe en classes A et B avec des charges qui sont entre elles dans un rapport égal au coefficient de qualité du résonateur.

— L'hypothèse classique, linéaire, d'étude d'une triode oscillatrice du fait d'une mutuelle inductance entre les circuits de grille et de plaque (le résonateur bouchon étant, par exemple, situé dans le circuit de plaque) conduit à une équation différentielle du deuxième ordre telle que

$$\ddot{v} + 2\beta\dot{v} + \omega_0^2 v = 0,$$

v, différence de potentiel aux bornes du bouchon;
β, coefficient d'amortissement dépendant des paramètres du montage

$$2\beta = \frac{1}{RC} = \left[\frac{1}{R_p} + \left(1 + \frac{\mu M}{L}\right)\frac{1}{R_i}\right]\frac{1}{C}$$

suivant les notations de David (¹).

Les oscillations apparaissent dès que β est négatif et il existe alors une relation simple entre la valeur critique de M (soit M_{c_1}) et la valeur de la self L du résonateur

$$L + g_1 M_{c_1} = 0,$$

où g_1 désigne le gain du tube fonctionnant en classe A avec une charge R_p.

Topologiquement, ce résultat reste valable dans l'hypothèse non linéaire, au prix d'une légère complication pour la définition et le domaine de validité de β dans le plan de phases (v, $\dot{v}$). Le point singulier des courbes intégrales correspondant à la naissance des oscillations est un centre. Et l'expérience confirme entièrement ce résultat théorique (²). Le centre se trouve situé à l'intérieur d'une bande de plan délimitée par deux séparatrices, parallèles à l'axe des $\dot{v}$, que nous désignons par K (avec la zone d'extinction) et par S (avec la zone de saturation).

— Pour déterminer la valeur critique du couplage M_{c_2} correspondant à l'extinction des oscillations, il est nécessaire, *a priori*, de supposer que la séparatrice K est pratiquement confondue avec l'axe des $\dot{v}$ du fait de la valeur élevée du rapport M_{c_2}/M_{c_1}, comme le confirme l'expérience. Le problème est alors linéaire, dans chaque demi-plan $v > 0$ et $v < 0$ et deux hypothèses sur la nature du point singulier à l'origine sont possibles :

Première hypothèse. — Le point singulier reste un foyer dans le demi-plan de droite. Les courbes intégrales constituent des cycles si les deux

valeurs de β sont opposées. Il en résulte alors que

$$\frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_i} + \frac{\mu M}{2LR_i} = 0.$$

Ainsi, la valeur de M_{C_2} serait à peine le double de celle de M_{C_1}. Ce qui est évidemment inacceptable, car, par hypothèse, $M_{C_2}/M_{C_1} \gg 1$.

Deuxième hypothèse. — Le point singulier devient un nœud répulsif dans le demi-plan de droite. Analytiquement, on a

$$\beta + \omega_0 = 0,$$

soit

$$\frac{\mu M_{C_2}}{LR_i} = -\left(\frac{1}{R_p} + \frac{1}{R_i} + \frac{2}{L\omega_0}\right).$$

Mais, les résonateurs utilisés étant au moins de bonne qualité dans la pratique, on peut supposer que

$$\frac{1}{R_p} + \frac{2}{L\omega_0} = \frac{1}{L\omega_0}\left(2 + \frac{1}{Q}\right) \sim \frac{2}{L\omega_0},$$

Q, coefficient de qualité du résonateur.

De sorte qu'il apparaît à nouveau une relation simple entre la valeur critique M_{C_2} et celle de la self L :

$$L + g_2 M_{C_2} = 0,$$

où g_2 désigne le gain du tube fonctionnant en classe B avec la charge purement réactive $L\omega_0$. Par définition de $R_p = L^2\omega_0^2/r$, les deux charges correspondant aux deux valeurs critiques de M sont entre elles dans le rapport Q.

Topologiquement, il apparaît une intégrale singulière sous forme d'une demi-droite (dans le plan $v > 0$) dont la pente est précisément égale à la pulsation propre du résonateur. L'affixe représentatif du système ne peut plus effectuer une rotation complète autour de l'origine et le tube se bloque à nouveau. C'est le phénomène d' « étouffement » signalé par B. Van der Pol ([3]). Mais il est important de remarquer ici, que du point de vue physique, bien que le nouvel état d'équilibre soit stable (puisqu'il correspond à un blocage), il correspond à un fonctionnement anormal du tube dans la zone de saturation, qui risque de compromettre son existence. D'ailleurs, l'équation différentielle de départ est alors insuffisante pour expliquer la réalité physique sous la forme du régime transitoire correspondant à ce blocage, lorsque le paramètre M atteint la valeur M_{C_2}. Il y a superposition d'un courant de grille, et le problème est alors tributaire d'un espace à trois dimensions ([4]). Cela explique, en partie, l'approximation moyenne, du point de vue expérimental, avec laquelle on peut vérifier cette théorie; il faut y ajouter la difficulté pratique dans la réalisation de couplages dont les valeurs doivent être très élevées.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) P. DAVID, *Lampes amplificatrices*, Eyrolles, Paris, 1946.

(2) L. SIDERIADÈS, *L'Onde électrique*, n° 358, janvier 1957, p. 48-54.

(3) B. VAN DER POL, *L'Onde électrique*, juin-juillet 1930.

(4) L. SIDERIADÈS et J. BITOUN, *L'Onde électrique*, n° 391, octobre 1959, p. 810-815.

(*Faculté des Sciences* et *Laboratoire de Dynamique théorique,*
Centre de Recherches physiques,
31, *chemin Joseph-Aiguier, Marseille,* 9e.)

ÉLECTRONIQUE. — *Effet tunnel à travers des couches minces d'oxyde de béryllium*. Note (*) de MM. **Daniel Kaplan**, **Guy Mesnard** et **Robert Uzan**, transmise par M. Georges Déjardin.

Le passage d'électrons par effet tunnel à travers un diélectrique de faible épaisseur séparant deux métaux portés à des potentiels différents a fait l'objet de travaux récents ([1]), notamment en vue d'obtenir une émission d'électrons dans le vide (cathode à effet tunnel). Nous avons étudié des éléments de structure M-O-M' dans lesquels le métal M est du béryllium sous la forme d'une couche assez mince (1000 à 3 000 Å) déposée sur une lamelle de verre par évaporation thermique, en opérant dans des conditions déterminées. La couche isolante O résulte de l'oxydation du béryllium, dont la surface est exposée à l'air ou à l'oxygène, pendant une durée de quelques heures ou de quelques jours, à la température ordinaire ou à des températures de 100 à 400°C. On a obtenu ainsi une couche d'oxyde BeO dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines d'angströms. Le béryllium présente, comme métal de base, des avantages sur l'aluminium ou le magnésium, par suite de son point de fusion plus élevé et de l'importance de ses conductibilités thermique et électrique. L'oxyde de béryllium est lui-même préférable à l'alumine, non seulement en raison de ses propriétés calorifiques, mais surtout parce que sa conductibilité électrique, dont dépend la fraction « ohmique » du courant total à travers l'oxyde, est considérablement moindre. Le deuxième métal M' est constitué par de l'or déposé également par évaporation dans le vide. On parvient, avec ce métal, à réaliser des couches homogènes dont l'épaisseur (100 à 300 Å) paraît être assez faible pour qu'il soit possible de mettre éventuellement en évidence une émission externe d'électrons par un dispositif Be-BeO-Au convenablement polarisé et placé dans le vide.

L'enceinte d'évaporation, qui comporte des écrans et des masques perforés, a été conçue de manière à éviter une contamination exagérée par le béryllium et à permettre la fabrication simultanée de plusieurs diodes du type considéré. Les contacts servant à l'application de la tension à un élément ont été établis en tenant compte de la fragilité des couches et des expériences auxquelles l'élément devait être soumis. Par exemple, afin de supporter le passage d'un courant relativement intense, sans risque de rupture et de court-circuit à travers l'oxyde, la pellicule d'or pouvait être, sur une portion de sa surface, séparée de l'oxyde par un revêtement intermédiaire de monoxyde de silicium, obtenu aussi par évaporation thermique.

Les épaisseurs des couches ont été déterminées par des procédés classiques : dans le cas du béryllium, méthode interférométrique ou, après

étalonnage, mesure de la résistance électrique d'une couche de dimensions connues; pour l'oxyde BeO, mesure de la capacité du condensateur plan constitué par le dispositif; pour la pellicule d'or, détermination de la résistance après vérification par des mesures de transmission optique ([2]).

Les courbes I (V), représentant la variation de l'intensité du courant traversant un élément avec la tension appliquée à celui-ci, ont été relevées statiquement, point par point, entre une fraction de millivolt et quelques volts, ce qui correspond approximativement, pour la densité de courant, à un intervalle de 10^{-9} à 10^{-1} A/cm^2. Lorsque V est suffisamment faible, on retrouve la proportionnalité prévue par la théorie et il s'agit bien de l'effet tunnel. En effet, le rapport V/I est beaucoup trop petit pour être attribué à la résistance ohmique de l'oxyde; d'autre part, sa variation d'un élément à l'autre est considérable par rapport à celle, qui demeure peu importante (d'après les mesures de capacité), de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Une formule théorique simplifiée ([3]), basée sur l'hypothèse d'une barrière de potentiel M-O-M' pseudo-parabolique, donne d'ailleurs une valeur de l'épaisseur (par exemple, 41,4 Å) en assez bon accord avec celle (51,6 Å pour le même élément) qui correspond à la capacité mesurée. L'écart s'explique par certaines approximations (en particulier, le calcul est effectué en admettant que le travail de sortie d'un électron du métal dans l'oxyde est égal à 1 eV) et surtout par les irrégularités des deux interfaces, qui ne sont nullement planes et parallèles. Pour l'effet tunnel, le rapport V/I est une fonction exponentielle de l'épaisseur de l'oxyde; ce sont donc les portions les plus minces qui contribuent surtout au passage du courant et, dans ces conditions, l'épaisseur déduite de la théorie doit être, comme nos résultats le montrent effectivement, inférieure à la valeur moyenne en relation avec la capacité.

Au-delà de 80 mV environ, il n'y a plus proportionnalité et le courant croît beaucoup plus rapidement avec la tension. L'effet tunnel doit être alors représenté par une formule du type de Fowler-Nordheim, mais l'effet Schottky est susceptible d'intervenir dans le mécanisme du passage du courant, avec une influence importante de la température. D'après l'examen des caractéristiques, on peut conclure à la prédominance de l'effet tunnel, bien que l'effet Schottky, l'échauffement et sans doute d'autres phénomènes secondaires paraissent se manifester.

Les observations ont eu lieu dans des conditions variées, l'élément étant placé dans l'air ou dans le vide, à diverses températures, et la tension étant appliquée dans un sens ou dans l'autre. Afin d'obtenir, sans détériorer les diodes, des densités de courant beaucoup plus importantes (par exemple, 10 A/cm^2), on a eu recours à des impulsions. En outre, des vérifications ont été effectuées à l'aide d'un appareil traceur de caractéristiques de transistors. Dans l'ensemble, notre étude peut être rapprochée

des investigations très récentes de Meyerhofer et Ochs ([4]), portant sur des dispositifs de structure analogue.

Le montage permettant d'expérimenter en régime pulsé donne à la fois la courbe I (V) et, en fonction de I, l'intensité I_e du courant émis dans le vide par la couche d'or et recueilli par un collecteur. Le rapport I_e/I croît rapidement avec I, mais I_e varie peu si l'on inverse la tension entre l'or et le béryllium. L'émission ne peut donc être attribuée à des électrons « chauds » qui, ayant traversé par effet tunnel la couche isolante, émergeraient de la pellicule d'or. D'autre part, comme la température de celle-ci demeure assez basse, il ne s'agit évidemment pas d'une émission thermionique.

Or, dans les conditions où l'on observe le courant I_e, la couche d'or présente une luminosité uniforme dont la teinte est à peu près celle de la lumière blanche filtrée par une pellicule de ce métal déposée sur du verre (l'épaisseur étant du même ordre dans les deux cas). Cette luminosité subsiste si la tension est appliquée de telle sorte que les électrons traversent l'oxyde dans le sens de l'or au béryllium, mais elle est alors moins intense, ce qui laisse supposer que le rayonnement prend naissance, suivant la polarité, au voisinage de l'une ou de l'autre des interfaces. L'étude de l'émission de lumière à l'aide d'un photomultiplicateur fait bien apparaître la liaison avec le courant I_e, dont l'origine doit être photoélectrique ([5]). Ainsi, le dispositif que nous avons réalisé ne fonctionne pas comme une cathode à effet tunnel; il faut admettre que les électrons « chauds » ont une durée de vie trop brève dans les couches d'or actuellement utilisées.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

([1]) D. V. GEPPERT, *Proc. Inst. Rad. Eng.*, 48, 1960, p. 1644; J. C. FISHER et I. GIAEVER, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 172; C. A. MEAD, *Ibid.*, 32. 1961, p. 646.

([2]) W. L. BOND, *J. Opt. Soc. Amer.*, 44, 1954, p. 429.

([3]) *Voir* notamment : R. HOLM et B. KIRSCHSTEIN, *Z. Techn. Phys.*, 16, 1935, p. 488.

([4]) D. MEYERHOFER et S. A. OCHS, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p. 2535.

([5]) K. H. JOHNSTON, J. F. DELORD et R. E. COOVERT, communication privée d'un rapport présenté au *Pittsburgh Meeting* de l'Electrochemical Society, avril 1963.

(*Laboratoire Tektronix, Beaverton, Oregon, États-Unis d'Amérique* et *Laboratoire d'Électronique de l'Université de Lyon.*)

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Accélération de plasma par des gradients de champ électromagnétique et magnétique statique.* Note (*) de MM. **Térenzio Consoli** et **Richard Hall** [1], transmise par M. Francis Perrin.

On donne le principe d'un dispositif pouvant accélérer un jet de plasma, ainsi que quelques résultats de l'étude théorique de ce principe.

1. *Introduction.* — Il est bien connu que les gradients de champ électromagnétique peuvent exercer des forces sur un plasma. En l'absence de collision et de tout champ statique, la force moyenne $\overline{F}$ dans le temps, exercée sur une particule individuelle a pour expression

$$\overline{F} = -\frac{e^2 \nabla (E)^2}{4 m \omega^2}, \tag{1a}$$

elle dérive d'un potentiel électromagnétique;

$$\psi = \frac{e^2 E^2}{4 m \omega^2} \tag{1b}$$

où

e, charge de la particule;
m, masse de la particule;
ω, pulsation du champ appliquée;
E, amplitude du champ électrique.

On voit que les particules chargées sont toujours refoulées vers les régions de champ électrique minimal. La présence d'un champ magnétique statique uniforme peut modifier cette situation et engendrer des forces moyennes qui accumulent les charges dans les régions de champ électrique maximal.

A titre d'exemple et pour la simplicité du raisonnement, dans le cas d'une cavité électromagnétique réduite à deux plaques parallèles (plan x, y), (les champs E, H étant dans le plan x, y et un champ magnétique statique dans la direction z) la force moyenne sur une particule chargée s'écrit

$$\overline{F} = -\frac{e^2 \nabla (E)^2}{4 m \omega^2 (1 - b^2)}, \tag{2}$$

où $b = eB_0/m\omega = \omega_c/\omega$ est le rapport de la fréquence cyclotron des électrons dans le champ statique, à la fréquence du champ H. F.

On voit que l'effet du champ statique est d'introduire un terme de résonance dans l'expression de la force, dont la direction dépend alors uniquement de l'amplitude de b [2].

Comme conséquence, si le champ magnétique est uniforme, une particule, entrant dans la cavité à travers un orifice, sera soumise à une force décélératrice si $b < 1$ et accélératrice si $b > 1$. Dans ce dernier cas, elle sera accélérée jusqu'au plan de symétrie de la cavité pour être ensuite décélérée

dans la seconde moitié et atteindre la paroi droite avec la même vitesse qu'à son entrée dans la cavité. Dans le cas $b < 1$, la particule ne peut pénétrer que si son énergie est supérieure au potentiel ($1\ b$). Elle est réfléchie si son énergie est plus faible. Quand $b > 1$, elle traverse la cavité dans tous les cas.

Le signe de la force donnée dans (2) dépendant uniquement de b, il nous a paru possible de donner à la variation de b en fonction de z une forme telle qu'on ait une accélération continue et uni-directionnelle de la particule chargée.

2. *Accélération d'une particule dans des gradients de champ statique et H. F.* — L'expression (2) n'est plus valable en présence de gradients de champ magnétique statique.

L'expression générale de la composante suivant l'axe z de la force s'exerçant sur un électron s'écrit alors [3] :

$$(3) \qquad F_z = e[\overline{v_x B_y}] + e\frac{\partial B_{0y}}{\partial y}\overline{v_x y} - e\frac{\partial B_{0x}}{\partial x}\overline{v_y x}.$$

Nous avons supposé que la particule chargée reste au voisinage de l'axe de symétrie Oz du champ magnétique. C'est pourquoi v_z ne figure pas dans (3). On peut résoudre l'équation (3) du mouvement de la particule.

La solution de (3) permet d'écrire F sous la forme de deux termes :

$$(4\,a) \qquad F = F_\omega + F_b,$$

$$(4\,b) \qquad F_{\omega z} = -\frac{1}{4}\frac{e^2}{m\omega^2}\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{E^2}{1-b^2}\right),$$

où F_b est le terme de la force totale, dépendant du mouvement à la fréquence cyclotron, F_ω le terme dépendant du mouvement forcé à la fréquence du champ électromagnétique et $F_{\omega z}$ la composante axiale de F. L'équation (4) est valable tant que la différence $\omega - \omega_c$ reste plus grande que toute fréquence macroscopique résultant du mouvement dû à la force exprimée par cette équation. Quant à la force F sur l'électron, elle est difficile à calculer dans le cas général car le mouvement à la fréquence cyclotron dépend non seulement du champ électrique à la pulsation ω, mais aussi du « passé de la particule ».

3. *Mouvement le long de l'axe* Oz. — Nous l'avons étudié dans le cas d'une structure de champ telle qu'elle est représentée sur la figure 1. Les figures 2 et 3 sont les résultats d'un tracé des trajectoires sur une machine analogique : elles donnent le mouvement suivant z en fonction du temps. Les particules réfléchies ou accélérées sont aisément discernables sur ces figures.

La signification des paramètres étant la suivante :

Δ, gradient du champ magnétique statique;

$g = e\mathrm{E}_0/mc\omega = \tilde{\omega}_c/\omega$;

E_0, amplitude crête du champ H. F.;

Φ, phase à l'origine;

$\tilde{\omega}_c$, fréquence cyclotron due au champ magnétique H. F.

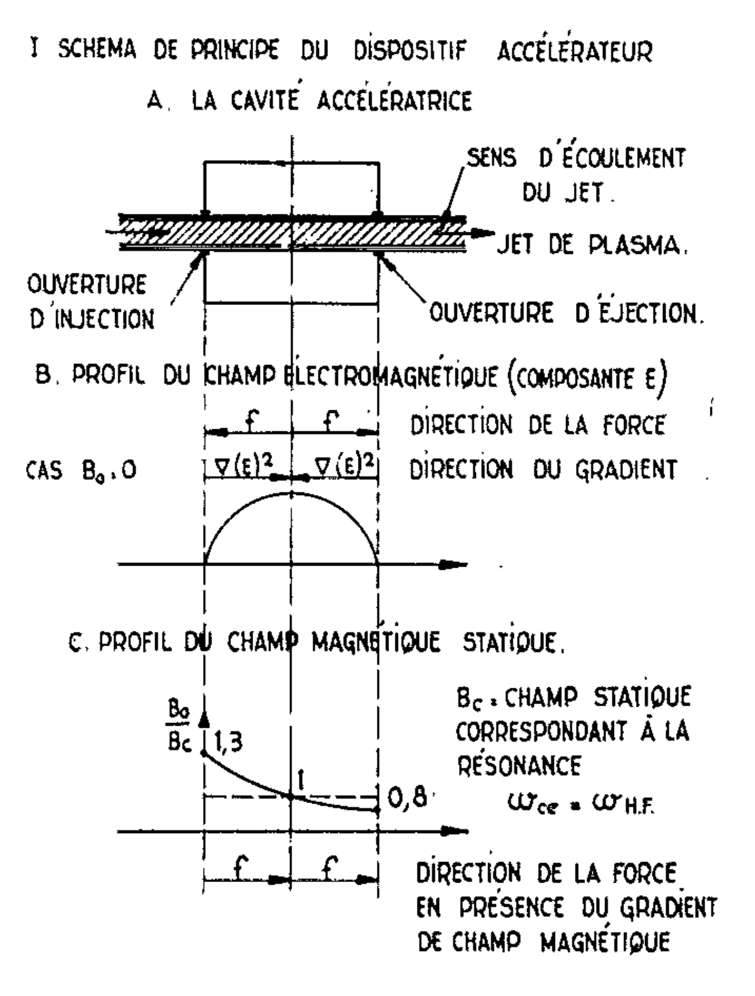


Fig. 1.

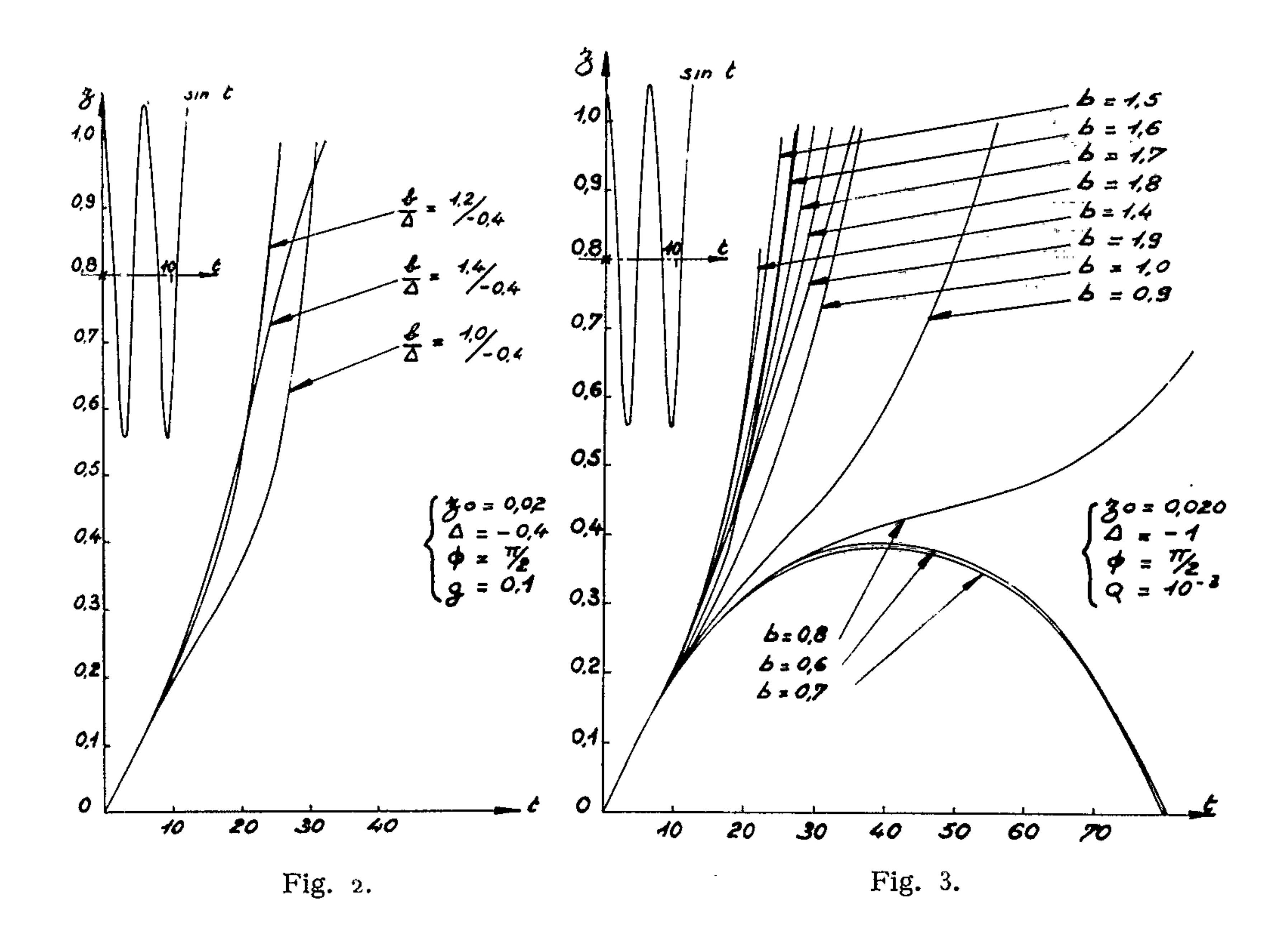


Fig. 2. Fig. 3.

4. *Accélération de plasmas peu denses.* — Nous avons résumé le problème de l'accélération d'une seule particule à travers la région de champ H. F. intense. Considérons maintenant le cas d'un plasma de faible densité. Si l'on se rapporte à l'équation (1), on voit que la force agissant sur une particule est inversement proportionnelle à la masse. Les électrons se meuvent donc les premiers sous l'action de la force due au champ H. F. jusqu'à ce que le champ continu de charge d'espace les ralentisse. Les ions sont alors entraînés et accélérés par cette même charge d'espace. Il en résulte que la masse en mouvement dans la direction de la force H. F. est la masse des ions.

Le tableau qui suit, extrait d'un tableau plus complet ([3]), résume quelques valeurs numériques obtenues à l'aide d'un calculateur.

Puissance (W). QP.	Force (N). F.	Vitesse finale des ions v_f (m/s).	Energie des ions (eV) $\frac{1}{2}\frac{M}{e}v_f^2$.	Flux (particules/s). R.
$2,2.10^8$	$2,2.10^{-2}$	$2,7.10^6$	$3,6.10^{+4}$	$1,86.10^{19}$
$2,2.10^6$	$2,2.10^{-4}$	$5,2.10^5$	900	$1,16.10^{18}$
$2,2.10^4$	$2,2.10^{-6}$	$6,7.10^4$	23	$2,3.10^{16}$
$2,2.10^2$	$2,2.10^{-8}$	$1,0.10^4$	0,57	$4,59.10^{15}$

6. *Conclusions.* — Cette Note très résumée fait apparaître l'intérêt des phénomènes et du dispositif décrit pour l'obtention et l'accélération continue d'un jet de plasma. Le principe a été vérifié sur un premier dispositif expérimental. Un dispositif plus élaboré est en cours d'étude, il nous permettra de déterminer ses possibilités apparentes multiples en tant que pompe à vide poussée, injecteur dans une machine à miroir, propulseur et convertisseur de l'énergie thermique en énergie U. H. F.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

([1]) Laboratoire de Recherches sur les Plasmas de la Boeing (détaché à Saclay).

([2]) T. Consoli, R. Le Gardeur et L. Slama, *Fusion nucléaire*, 2, 1962.

([3]) T. Consoli et R. B. Hall, *Accélération par les gradients de champs H. F. et magnétique statique* (à paraître dans *Fusion nucléaire*).

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *Absorption ultraviolette de quelques fluorures.* Note (*) de M[lle] **Denise Fabre** et M. **Jean Kieffer**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs déduisent de mesures des constantes optiques faites antérieurement l'intensité d'oscillateur relative à la première bande d'absorption ultraviolette des fluorures de sodium, magnésium, calcium et baryum.

On sait que l'électromagnétisme classique, en adoptant des oscillateurs comme sources de rayonnement, a pu donner une explication de l'absorption des particules isolées et des gaz peu denses, ainsi que de la matière condensée, et plus particulièrement des cristaux ioniques isolants.

Aux fortes densités, la prise en considération du champ local de Lorentz donne, pour la constante diélectrique,

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_i \mathrm{N}_i \frac{(\omega_i'^2 - \omega^2) - j\gamma_i\omega}{(\omega_i'^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2\omega^2} \qquad \text{(A)}$$

en posant

$$\omega_i'^2 = \omega_i^2 - \frac{\mathrm{N}e^2 4\pi}{3m}.$$

Chaque terme de la somme, qui figure dans cette expression, représente l'apport d'un type d'oscillateur de densité N_i, de fréquence angulaire propre ω_i, de constante d'amortissement γ_i et de charge et masse e et m; la différence $\omega_i' - \omega_i$ mesure l'effet du champ local (des interactions) sur ε.

La transposition quantique de cette expression est immédiate. Il suffit de redéfinir γ et de substituer à chaque N_i l'expression $\mathrm{N}qf_i$; N est le nombre de particules par unité de volume susceptibles d'absorber (ici molécules de fluorures), q le nombre d'électrons optiques sur chacune de ces particules, et f_i la force d'oscillateur d'un tel électron pour la fréquence d'absorption ω_i (autrement dit, ce que vaut sur cette fréquence, le pouvoir absorbant de l'électron par rapport à celui d'un oscillateur). Il vient donc

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \mathrm{N}q \sum_i f_i \frac{(\omega_i'^2 - \omega^2) - j\gamma_i\omega}{(\omega_i'^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2\omega^2}. \qquad \text{(B)}$$

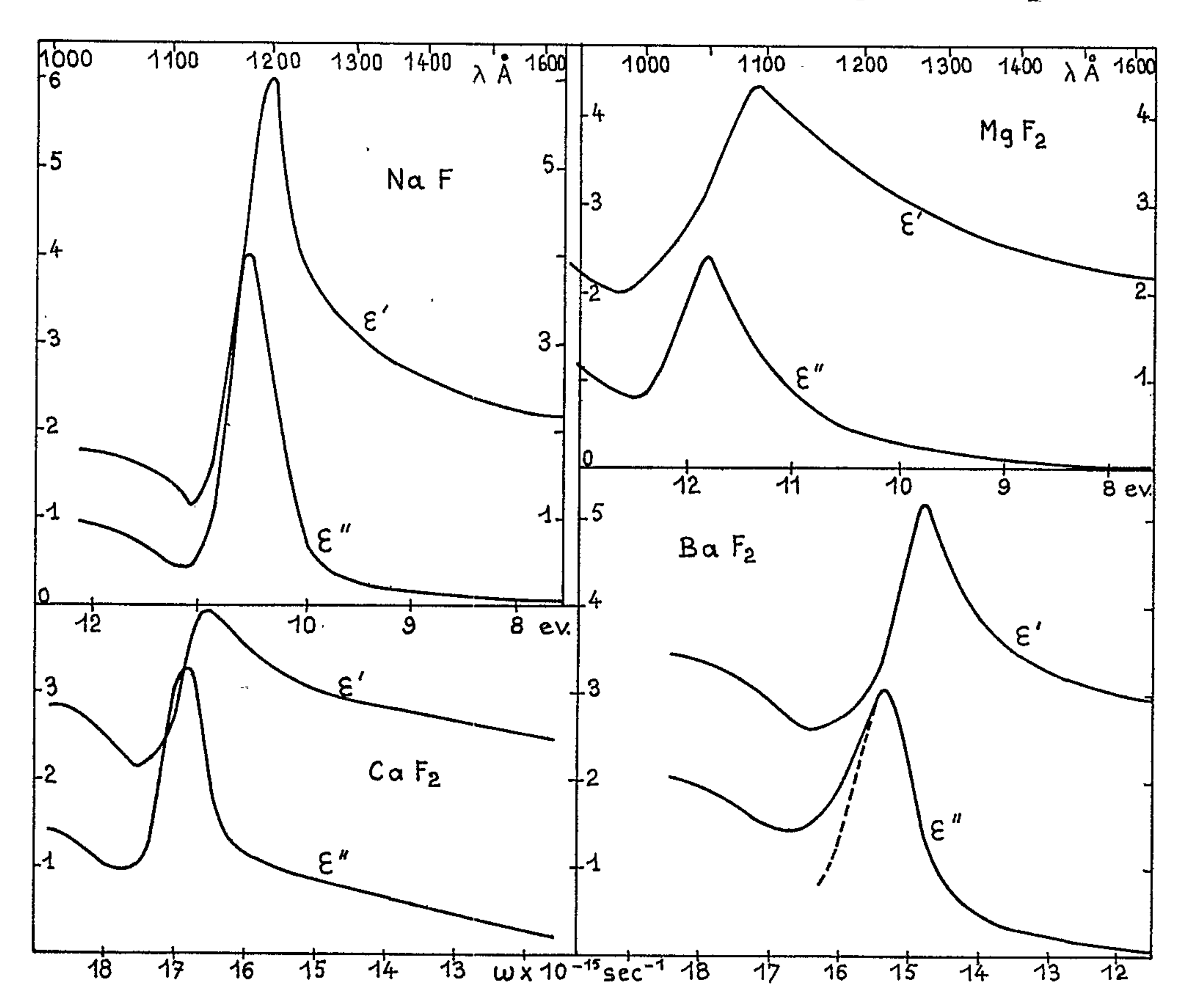
Pour les milieux dépourvus de propriétés magnétiques, on a, entre ε et l'indice de réfraction complexe $n = \nu - j\varkappa$, la relation $\varepsilon = n^2$ qui donne

$$\text{(C)} \quad \left\{ \begin{aligned} \nu^2 - \varkappa^2 = \varepsilon' &= 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \mathrm{N}q \sum_i f_i \frac{(\omega_i'^2 - \omega^2)}{(\omega_i'^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2\omega^2}, \\ 2\nu\varkappa = \varepsilon'' &= \frac{4\pi e^2}{m} \mathrm{N}q \sum_i f_i \frac{(\omega_i'^2 - \omega^2)}{(\omega_i'^2 - \omega^2)^2 + \gamma_i^2\omega^2}. \end{aligned} \right.$$

Les constantes optiques ν et $\varkappa$ ayant été mesurées pour les fluorures de sodium, magnésium, calcium et baryum, suivant une méthode décrite

antérieurement ([1]), nous en avons déduit les courbes ε' et $\varepsilon'' = f(\omega)$ que montre la figure.

Dans les fluorures que nous avons étudiés, on admet généralement [([2]), ([3])] que la bande de valence est occupée par les électrons $2p$ de l'ion F^- (auquel cas le facteur q doit être pris égal à 6 pour NaF et égal à 12 pour les trois fluorures alcalinoterreux), tandis que la bande de conduction correspond aux états n de l'ion métallique ($n = 3$ pour Na^+ et Mg^{++}, $n = 4$ pour Ca^{++}



Parties réelle (ε') et imaginaire (ε'') de la constante diélectrique de divers fluorures en fonction de la fréquence.

et $n = 6$ pour Ba^{++}). La transition d'un électron, de l'une des bandes dans l'autre, rend le cristal conducteur; mais en fait, il existe pour les cristaux en question, toute une série d'états d'excitons qui s'accumulent en dessous de la bande de conduction, et la plupart des auteurs s'accordent pour penser que les premiers pics d'absorption, qu'on observe, sont dus aux transitions électroniques entre la bande de valence et ces états.

Nos expériences ont mis en évidence avec netteté un seul pic, qui serait donc dû, pour l'essentiel, à l'excitation d'électrons dans le premier niveau énergétique d'exciton. Diverses perturbations peuvent déformer le profil de la bande : en effet, l'absorption caractéristique est prolongée du côté

des basses fréquences sous l'influence des divers défauts du réseau cristallin (³); dans le cas particulier des couches minces, qui est le nôtre, se surajoute un effet dû à leur structure lacunaire : il se traduit par l'apparition d'un indice d'extinction faible, décelable dans la région de transparence du cristal à l'état massif. Du côté des fréquences élevées, les transitions électroniques, vers les états d'exciton plus énergétiques, peuvent se faire sentir; ces perturbations sont plus sensibles sur les profils ε' que sur les profils ε''; c'est ainsi que, dans le cas d'une seule bande, au maximum d'absorption théorique, ε' devrait être égal à 1, alors que nos figures donnent des valeurs très supérieures, montrant que l'influence des bandes d'absorption d'énergie supérieure s'étend au-delà de la bande fondamentale. Pour ε'', cette influence, qui se traduit par une dissymétrie dans le profil spectral, est beaucoup plus faible; nous pourrons donc provisoirement la négliger, et représenter le profil observé pour ε'' par une expression du type (C), dans laquelle on ne retiendra que le terme correspondant à $i = 0$. On peut voir facilement que ω_0' correspond au maximum de la courbe $\omega\varepsilon'' = f(\omega)$ que nous ne représentons pas ici; sur ces mêmes courbes, on lit γ qui représente la largeur à demi-intensité, et l'on calcule f_0 à partir de l'expression

$$(\omega\varepsilon'')_{\max} = \frac{4\pi e^2}{m} N q \frac{1}{\gamma} f_0.$$

Les valeurs de N ont été déduites de la densité connue des fluorures. Dans le cas de BaF_2, nous avons dû, pour pouvoir déterminer γ, corriger l'effet perturbateur des autres bandes (évident sur la figure), en rétablissant sur la bande d'absorption, du côté des hautes fréquences, la symétrie du profil théorique. Les résultats sont rassemblés dans un tableau où nous avons également porté la fréquence d'absorption (ω_0), correspondant au milieu moins dense, pour donner une idée du déplacement dû au champ local.

		NaF.	MgF_2.	CaF_2.	BaF_2.
N		4.10^{22}	$3,04.10^{22}$	$2,45.10^{22}$	$1,66.10^{22}$
ω_0'	s^{-1}	$16,05.10^{15}$	$17,95.10^{15}$	$16,85.10^{15}$	$15,35.10^{15}$
	eV	10,54	11,85	11,11	10,12
	Å	1175	1047	1116	1224
ω_0	s^{-1}	$16,6.10^{15}$	$18,5.10^{15}$	$17,3.10^{15}$	$15,9.10^{15}$
	eV	10,95	12,21	11,42	10,48
	Å	1132	1015	1086	1183
$\gamma(s^{-1})$		$0,68.10^{15}$	$1,4.10^{15}$	$0,86.10^{15}$	$1,08.10^{15}$
qf		0,42	0,63	0,61	0,975
f		0,07	0,052	0,051	0,061

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(¹) D. FABRE, J. ROMAND et B. VODAR, *Optica Acta*, 9, 1962, p. 73; *J. Phys. Rad.*, (à paraître début 1964).

(²) A. J. DEKKER, *Solid State Physics*, Prentice-Hall, Inc., 1958.

(³) MOTT et GURNEY, *Electronic processes in Ionic crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1946.

(*Laboratoire des Hautes pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Excitation de l'émission photoélectrique de la silice par irradiation en lumière ultraviolette.* Note (*) de M. **Pierre Hartmann**, présentée par M. André Lallemand.

L'illumination ultraviolette préalable d'une photocathode de silice fondue provoque un accroissement sélectif du rendement photoélectrique.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons exposé une nouvelle méthode pour l'étude de la répartition spectrale de l'émission photoélectrique des isolants à l'aide d'une caméra électronique. Cette méthode consiste essentiellement à utiliser comme photocathode une lame de l'isolant à étudier et à projeter sur celle-ci le spectre ultraviolet d'un brûleur à vapeur de mercure. Un artifice expérimental permet de compenser la charge superficielle qui prend naissance au cours de l'émission électronique ([2]). Dans des conditions bien déterminées nous obtenons une image électronique dont l'examen nous permet de calculer le rendement photoélectrique de la cathode :

1° connaissant la répartition spectrale énergétique de la source lumineuse;

2° sachant que la densité optique des plaques utilisées est proportionnelle au nombre de photoélectrons émis pour des conditions de traitement appropriées. Nous avons eu l'occasion de le vérifier au cours des expériences dont nous rendons compte.

En illuminant uniformément la photocathode avec de la lumière ultraviolette, avant de provoquer l'émission photoélectrique nous avons constaté une augmentation sélective du rendement quantique de la silice fondue utilisée (Herasil fabriqué par Électro-Quartz).

Pour étudier ce phénomène nous avons réalisé une série d'expériences dont le déroulement est le suivant :

1° La photocathode maintenue dans un vide de quelques 10^{-7} torr est dégazée par chauffage à une température voisine de 700°C, pendant une durée de 5 mn environ. Après une attente de 1 h, c'est-à-dire lorsque la cathode est complètement refroidie, nous provoquons l'émission photoélectrique. L'image électronique obtenue est reproduite dans la figure 1 *a*. L'enregistrement du flux transmis par la plaque correspondante est représenté sur la figure 2 *a*. Le temps de pose est de 90 s et le domaine spectral s'étend de 2 654 à 3 125 Å. Nous avons opéré de même dans les domaines suivants : 2 300-2 654 Å (temps de pose : 15 s), 3 125-3 660 Å (temps de pose : 30 mn).

2° La tension accélératrice de l'optique électronique étant supprimée, nous illuminons uniformément la photocathode avec de la lumière ultraviolette. Puis dans les 10 s qui suivent la cessation de l'excitation nous

provoquons l'émission photoélectrique. Nous obtenons l'image électronique reproduite dans la figure 1 *b* et l'enregistrement correspondant (*fig.* 2 *b*). Le temps de pose est de 15 s. Il a été calculé pour que les densités optiques de la raie 2 654 Å, avant et après excitation, soient sensiblement les mêmes, ce qui permet une comparaison rapide des rendements photoélectriques.

Nous constatons une augmentation du rendement photoélectrique lorsque préalablement la cathode est uniformément illuminée. A l'aide

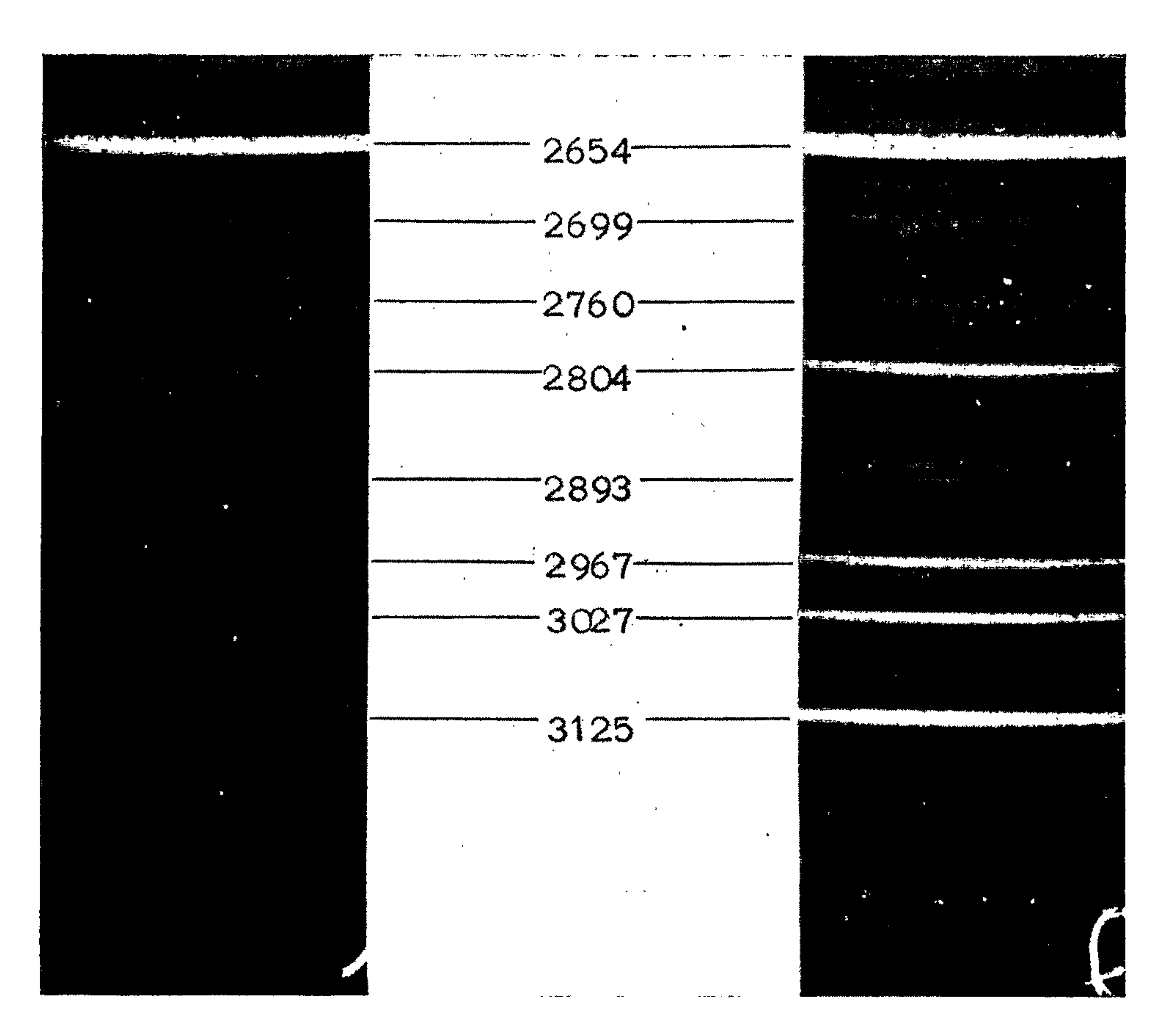


Fig. 1 *a*. — Avant illumination. (Temps de pose : 90 s.)

Fig. 1 *b*. — Après illumination. (Temps de pose : 15 s.)

des enregistrements du flux transmis par la plaque nous avons calculé les densités optiques D_1 et D_2 avant et après excitation pour les différentes longueurs d'onde. La courbe de la figure 3 représente la variation du rapport R des rendements photoélectriques déduits du rapport D_2/D_1, avant et après illumination en fonction de la longueur d'onde λ. Cette courbe présente un maximum vers $\lambda = 3\,000$ Å, c'est-à-dire au voisinage du seuil photoélectrique avant excitation. Les valeurs du rapport R sont des valeurs moyennes obtenues à partir de huit résultats expérimentaux effectués sur la même photocathode.

D'autres clichés non reproduits ici montrent que :

1° Avant illumination les raies comprises entre 3125 et 3 660 Å apparaissent mais après un temps de pose de 30 mn. Après excitation, 30 s suffisent pour les observer.

2° Cet effet d'excitation qui fait penser au pompage optique ne se produit que pour de la lumière ultraviolette.

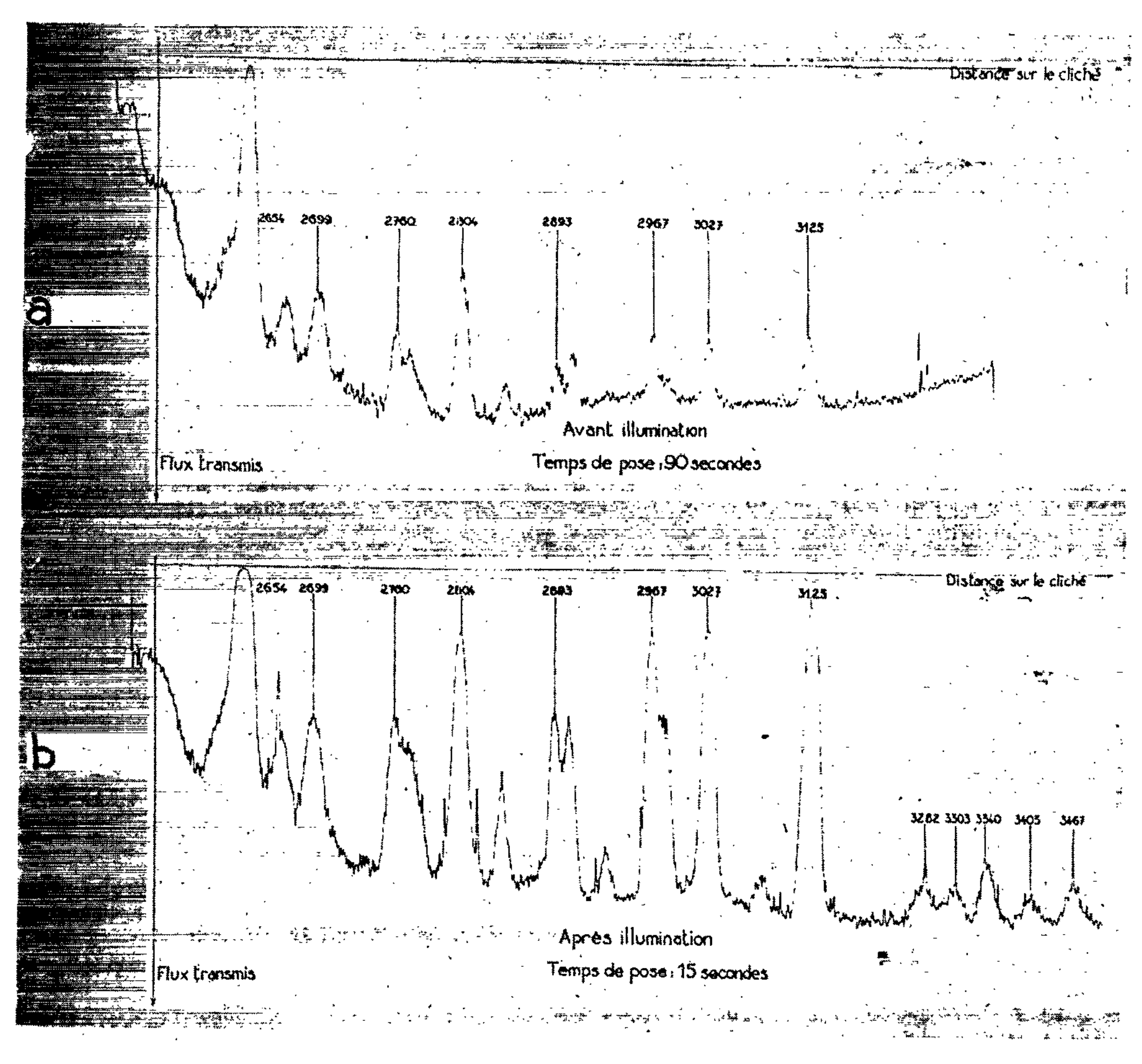


Fig. 2.

3° Qu'il est détectable :

a. après une illumination d'une durée voisine du dixième de seconde;

b. qu'il est maximal et indépendant de la durée d'excitation quand celle-ci dépasse 2 mn.

4° Cet effet d'excitation est plus important lorsque la photocathode est bien dégazée.

5° Qu'il décroît avec le temps. Par exemple 1 h après la fin de l'illumination et pour la longueur d'onde 3125 Å, le rapport R est divisé par 3,5.

6° Cet effet n'est pas dû à une variation de l'état de la surface émettrice (par exemple un dégazage), car :

a. la photocathode a été préalablement dégazée;

b. l'illumination de la cathode est effectuée sans tension accélératrice, c'est-à-dire qu'elle n'est soumise à aucun bombardement ionique. Ce phénomène de dégazage a été étudié en détail par Wlérick et Charrier (³) à l'aide d'une caméra électronique. Ces auteurs ont montré que le dégazage

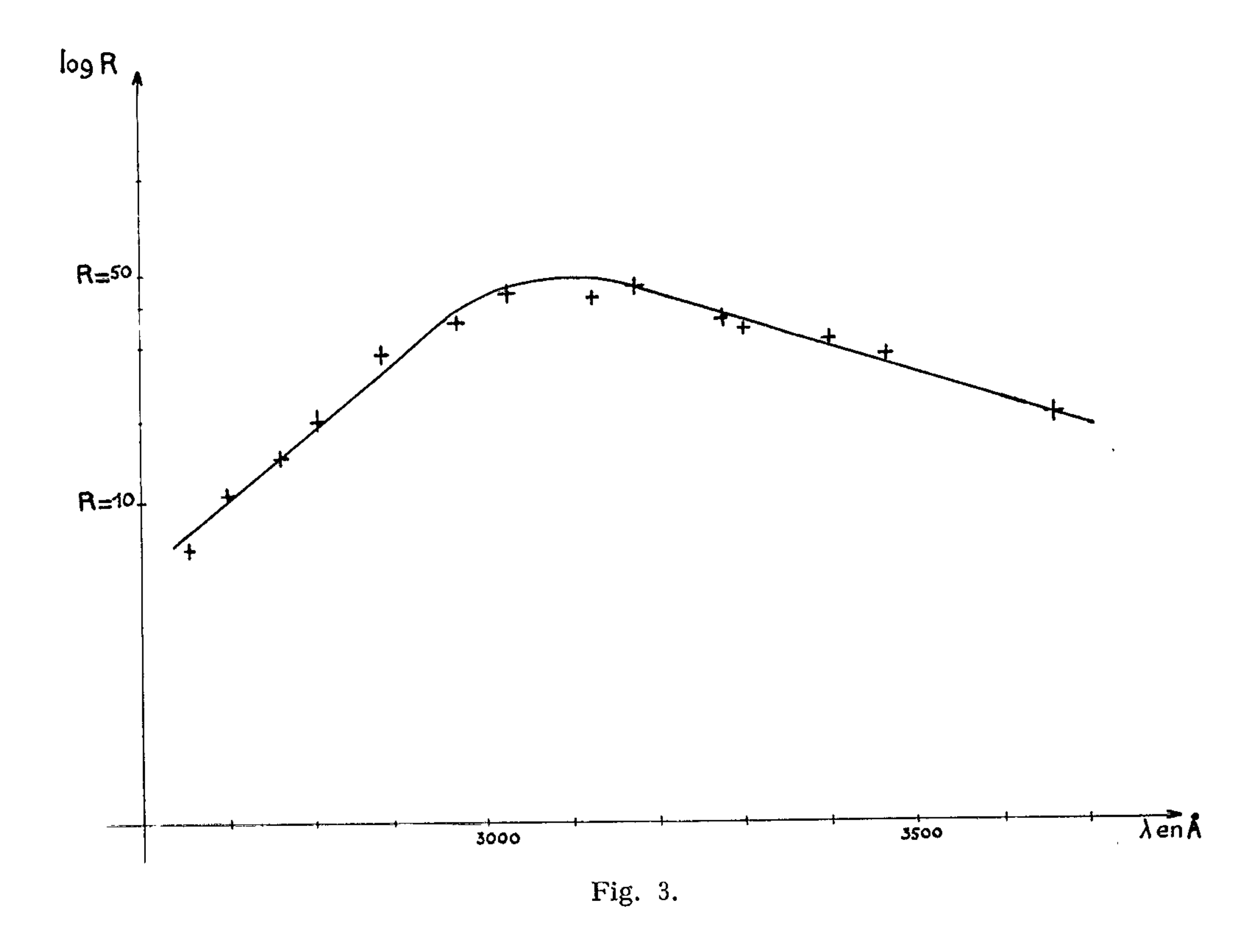


Fig. 3.

d'une photocathode soumise à une illumination ne se produit que lorsque la cathode est sous tension.

L'accroissement du rendement photoélectrique décrit ci-dessus peut s'expliquer de la façon suivante. Sous l'influence de l'illumination ultraviolette des électrons sont excités, certains d'entre eux retombent à des niveaux inférieurs cependant que d'autres sont piégés. Pour ces derniers le travail de sortie est diminué favorisant ainsi l'extraction par émission photoélectrique.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(¹) P. Vernier et P. Hartmann, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1019.

(²) P. Hartmann, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3230.

(³) S. Charrier et G. Wlérick, *Advances in electronics and electron physics*, 16, 1962, p. 5.

(*Faculté des Sciences, Dijon.*)

PHYSIQUE DES SOLIDES. — *Étude par la diffraction aux rayons X de la structure atomique du nickel chimique « Kanigen ».* Note (*) de MM. **Jean Dixmier** et **Kenji Doi**, présentée par M. Jean Wyart.

L'étude de la phase dite « amorphe » du nickel Kanigen montre que le désordre n'est pas le fait d'un assemblage de très petits cristaux réguliers, ni d'une structure du type liquide, ou solide vitreux, mais de grains formés par l'empilement plus ou moins régulier de petits feuillets.

Le nickel obtenu par le procédé chimique Kanigen, qui est un alliage de nickel et de 7 à 10 % de phosphore donne un diagramme de diffraction des rayons X comportant un seul anneau intense, flou ([1]), accompagné de deux autres anneaux très faibles. Nous avons cherché à préciser la structure atomique de ce « nickel amorphe ».

Dans ce but, nous avons déterminé dans les meilleures conditions expérimentales possibles, la fonction d'interférence, c'est-à-dire le rapport de l'intensité diffractée par N atomes à N fois l'intensité diffusée par un atome isolé. Pour augmenter l'intervalle de la variable $s = (2 \sin \theta/\lambda)$, des diagrammes ont été pris avec différentes longueurs d'onde. Les valeurs mesurées ont été corrigées des effets de l'absorption de la polarisation de l'effet Compton.

$I(s)$ est mis à l'échelle sans mesures absolues, en utilisant le fait qu'il tend vers 1 quand s est suffisamment grand (diffusion gazeuse).

Nous avons ensuite tenu compte de l'agitation thermique. Le coefficient de Debye-Waller déduit du fond continu en dehors des réflexions, en admettant l'indépendance de chaque mode de vibration, est égal à $B = 0{,}58\ \text{A}^2.s^2$, ce qui est plus grand que la valeur $0{,}42 - 0{,}27\ \text{A}^2.s^2$ donnée dans les *Tables internationales*. On peut remarquer que la valeur trouvée ne correspond pas nécessairement à l'agitation thermique seule, mais aussi aux variations statiques dans les distances atomiques. Le fond continu est évalué par la formule de Laue avec la valeur de B ainsi calculée pour l'ensemble du diagramme (courbe AA'A'').

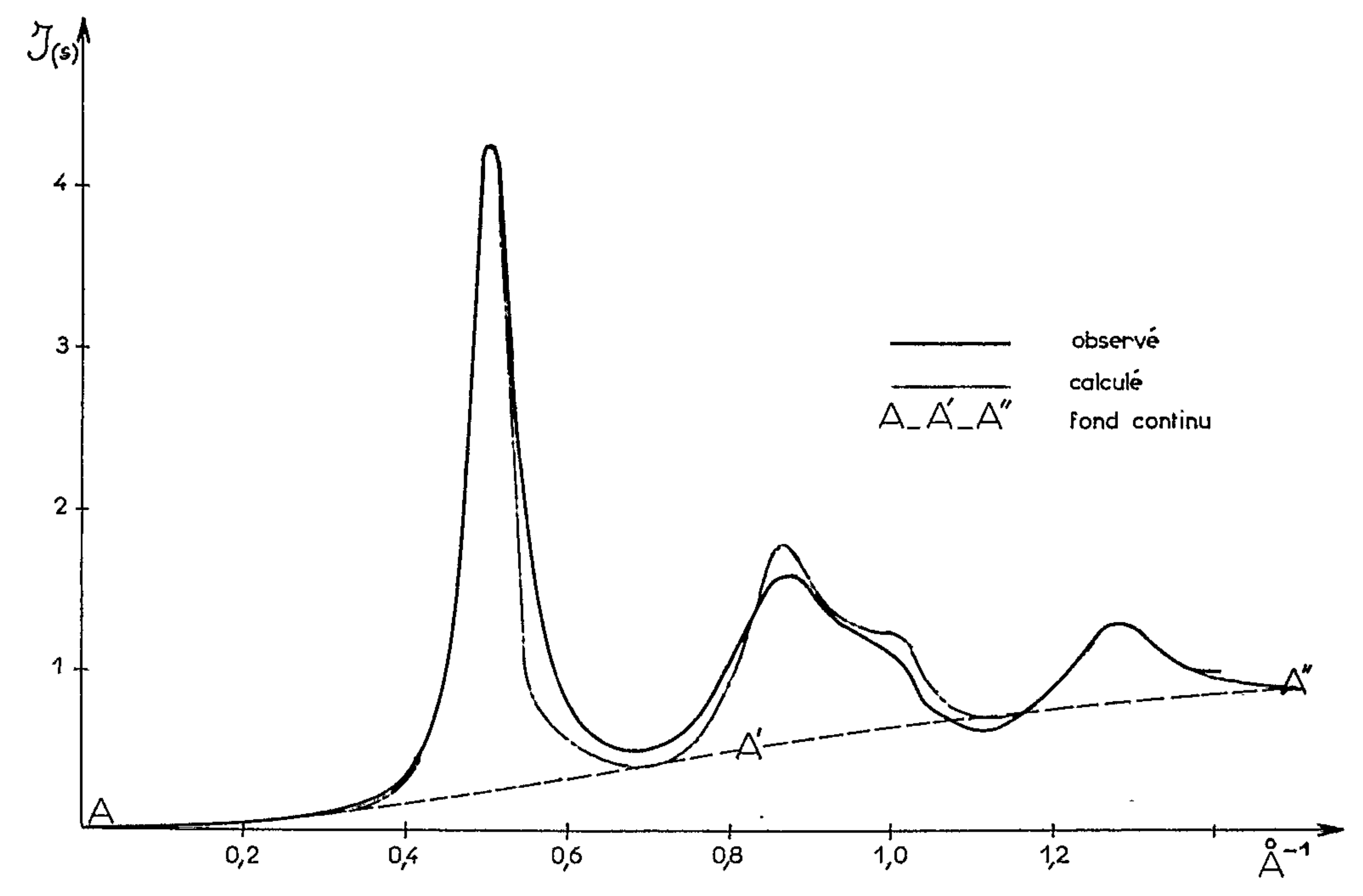
Pour expliquer quantitativement les diagrammes de diffraction observés, nous avons d'abord cherché si l'on pouvait admettre que le nickel Kanigen était simplement formé d'un ensemble désorienté de cristallites réguliers mais de très petite taille. Le diagramme correspondant est facile à calculer par la formule de Debye en fonction de la dimension du cristal ([2]).

On constate qu'il est impossible de trouver une valeur pour le paramètre qui donne une courbe théorique proche de la courbe expérimentale. En effet, si le paramètre est ajusté pour que la première raie du cristal (111) ait la largeur du premier anneau, les autres anneaux prévus sont bien plus nets et plus intenses que ceux du diagramme observé. Cela signifie

que, dans le nickel Kanigen, l'ordre local des atomes est moins grand que dans un cristal.

D'autre part, nous avons aussi trouvé que ce nickel n'avait pas une structure analogue à celle d'un liquide ou d'un verre. Nous avons, en effet, déduit de la fonction d'interférence par la méthode usuelle de la transformée de Fourier la fonction de répartition P (*r*) des atomes dans l'espace. Cette fonction a des oscillations bien plus marquées que pour un liquide typique, ce qui traduit un ordonnancement plus précis.

Ce qui est remarquable dans la fonction P (*r*) c'est que les pics les plus nets correspondent aux distances entre les atomes de nickel dans les couches hexagonales d'empilement compact, mais les distances entre atomes de



deux couches superposées sont moins marquées. D'où l'idée que ce nickel pourrait être constitué de feuillets hexagonaux empilés plus ou moins régulièrement. Cela se traduit dans l'espace réciproque par un assemblage de colonnes (*hk*) et de nœuds (00 *l*) de diffusion.

Dans le diagramme Debye-Scherrer le seul pic correspondant à un domaine de diffusion unique, soit une colonne, soit un nœud, est le 3e se trouvant à $s = 1{,}3$ Å^{-1}. C'est ici la colonne (21). Les deux autres pics sont dus à la superposition de plusieurs domaines. Dans le 1er ($s = 0{,}5$ Å^{-1}) il y a une colonne (10) et un nœud (002) tandis que dans le 2e ($s = 0{,}8$ Å^{-1}) il y en a trois (11), (20) et (004). On commence donc par analyser le pic (21) en appliquant la théorie de Wilson [3] d'après laquelle le profil de la raie correspondant à une colonne (*hk*) dans l'espace réciproque est exprimé en termes de deux quantités : G (w) et A (t), où G (w) indique la distribution d'intensité selon l'axe [001] de la colonne et A (t) donne la trans-

formée de Fourier de la distribution dans une section de la colonne perpendiculaire à l'axe [001]. On suppose comme Warren ([4]) que A (*t*) a une forme gaussienne avec un paramètre L (*hk*) diamètre apparent du feuillet dans la direction (*hk* 0).

Si l'on admet pour L (21) la valeur de 11 Å, la fonction G (*w*) dérivée du profil (21) par l'application de la formule de Wilson, a une allure raisonnable, c'est-à-dire qu'elle montre des maximums bien définis au voisinage des nœuds du réseau réciproque sur la colonne (21) : (211), (212) et (213).

Il est à remarquer qu'avec cette valeur de L (21) la fonction G (*w*) dérivée de la partie réelle de la transformée de Fourier du profil, est identique aux erreurs expérimentales près, à celle dérivée de la partie imaginaire, ce qui est d'ailleurs exigé par la théorie de Wilson.

Ces résultats montrent que l'empilement des couches n'est pas complètement désordonné mais conserve un certain ordre à petite distance.

Pour les autres colonnes la fonction G (*w*) est supposée être la même.

Les valeurs L (*hk*) pour les colonnes et L (00 *l*) pour les nœuds qui mesurent la distance de cohérence dans la direction [*hk* 0] et [00 *l*] sont cherchées par tâtonnements jusqu'à ce que la meilleure concordance entre courbe observée et calculée soit acquise dans le 1er et le 2e pic (*voir* figure).

Finalement, on trouve

$$L(21) = L(11) = 11\,\text{Å},$$
$$L(10) = 8\,\text{Å}, \qquad L(20) = 5{,}5\,\text{Å}.$$

On voit que L (*hk*) n'est pas constant même pour les colonnes (*h* 0) (avec $h = 1{,}2$).

Cela serait causé par les déformations qu'impose le phosphore dans le réseau à deux dimensions de ces couches. Les atomes de phosphore sont supposés être dans les positions interstitielles du réseau hexagonal de nickel comme dans la structure de Ni_2P ([5]) et leur arrangement serait tel que le réseau serait plus déformé dans la direction [100] que dans les autres directions.

Ce résultat montre que cette phase dite « amorphe » possède tout de même un ordre anisotropique à petite distance; ceci est très semblable à ce que Kimoto ([6]) a trouvé pour des couches très minces d'argent déposées par évaporation sous vide ou sous atmosphère d'azote. Mais ici il s'agit de dépôts massifs.

Le nickel Kanigen reste non cristallisé jusqu'à 210°C. A cette température, on distingue sur les diagrammes les raies fines du nickel cristallisé se superposant au diagramme inchangé de la phase amorphe précédente. Quand la température croît, la proportion de nickel cristallisé augmente, ce qui implique que la phase amorphe s'enrichisse en phosphore. Avant 300°, cette phase se transforme brusquement en phosphures de nickel bien cristallisés.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) J. Fléchon, *Thèse*, 1960, Nancy.
(2) P. Larroque, *Thèse*, 1962, Toulouse.
(3) A. J. C. Wilson, *Acta Cryst.*, 2, 1949, p. 245.
(4) B. E. Warren, *Phys. Rev.*, 59, 1941, p. 693.
(5) W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals and Alloys*, 1958, p. 781.
(6) K. Kimoto, *J. Phys. Soc. Japan*, 8, 1953, p. 762.

(*Laboratoire de Physique des Solides, Faculté des Sciences, Orsay.*)

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude en résonance magnétique nucléaire des molécules* H_2 *et* HD *à l'état gazeux.* Note (*) de MM. **Élie Dayan**, **Gérard Widenlocher** et **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Jean Lecomte.

Les auteurs précisent expérimentalement l'effet J de la molécule HD, les actions intermoléculaires en fonction de la pression, des molécules H_2 et HD, et la mesure de la différence ($\Delta\sigma$) des constantes d'écran de H_2 et HD.

De nombreux auteurs ont déterminé théoriquement l'effet J de la molécule HD [(1), (2)] et la différence des constantes d'écran de H_2 et HD [(3), (4)]. L'effet J a, en outre, été mesuré avec une bonne précision par la méthode d'impulsion (5) et par la méthode d'absorption (6). Ceci nous a conduits à étudier par la méthode d'absorption R. M. N. l'action de la pression sur l'effet J et le déplacement chimique δ.

Nous avons utilisé un spectromètre Varian A 60, en prenant le tétraméthylsilane (TMS) *liquide* comme *repère externe*. Les échantillons ont été

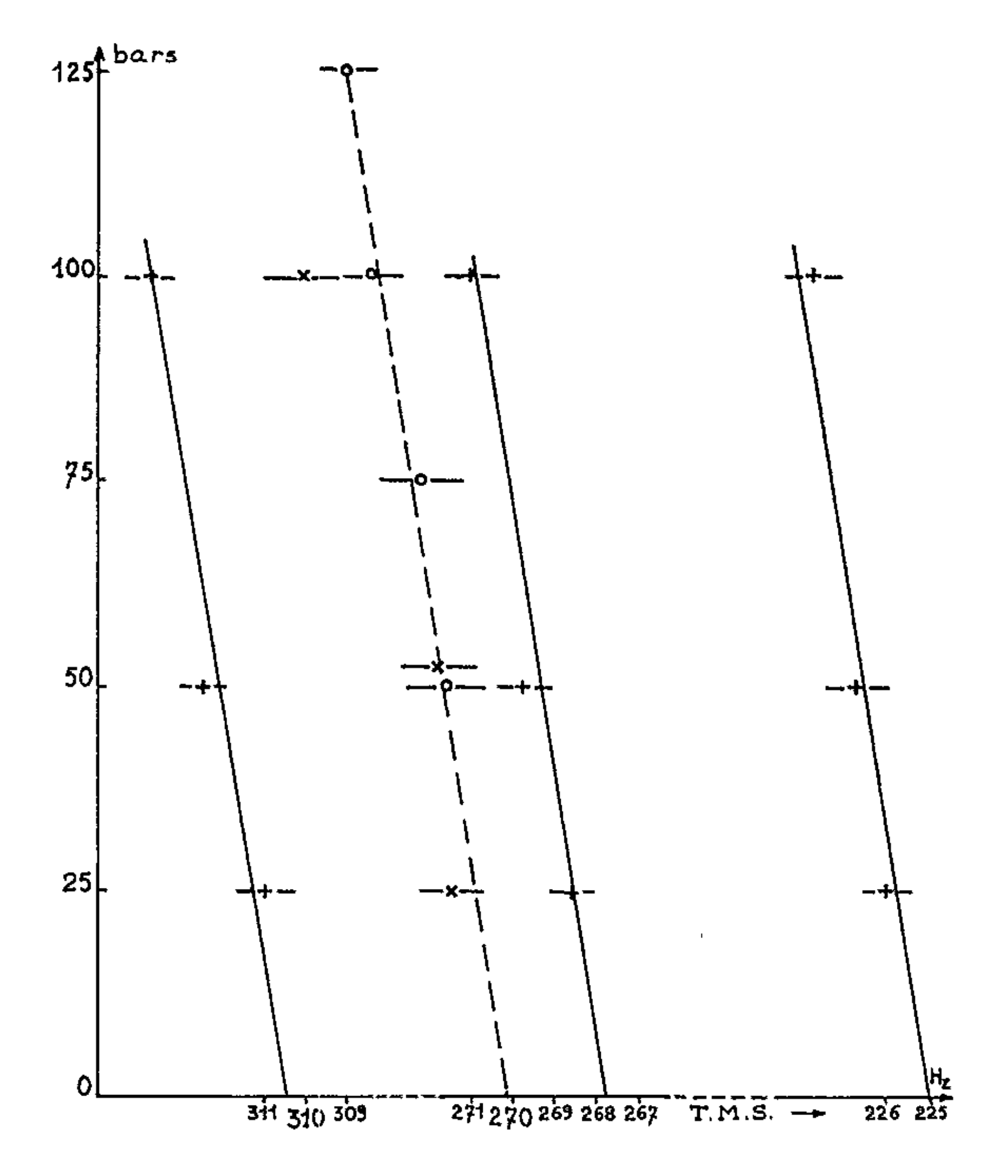


Fig. 1. — Variations du déplacement chimique δ des molécules H_2 et HD en fonction de la pression. (Repère externe TMS liquide; les corrections dues aux tubes et à la susceptibilité magnétique du TMS ont été faites.)

——— HD;

- - - - - H_2;

× + 1re technique de remplissage;

○ 2e technique de remplissage.

réalisés selon une technique déjà décrite [7]. D'autre part, l'hydrogène et HD ont été obtenus par deux réactions analogues :

$$2H_2O + CaH_2 = 2H_2 + Ca(OH)_2 \quad \text{et} \quad 2D_2O + CaH_2 = 2HD + Ca(OD)^2.$$

En outre, des résultats comparables s'observent sur HD préparé à partir de D_2O et de l'hydrure double de lithium et d'aluminium.

Des mesures relatives à l'hydrogène, à partir d'une technique de remplissage différente [[8], [9]] corroborent les résultats précédents.

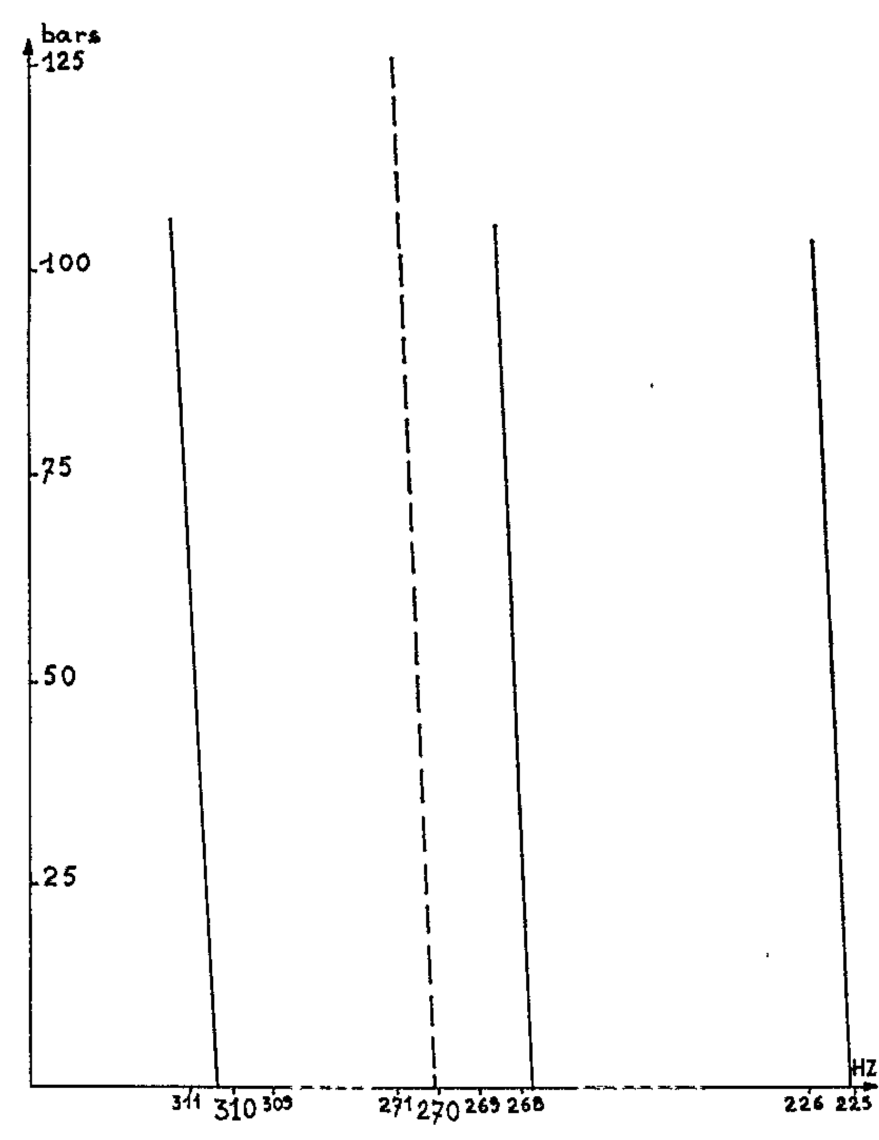


Fig. 2. — Variations du déplacement chimique δ des molécules H_2 et HD en fonction de la pression (il a été tenu compte de la correction de susceptibilité magnétique des gaz).

Le triplet de HD et la raie de H_2 ont été étudiés jusqu'à une pression de l'ordre de 125 bars (*fig.* 1). Nous avons tenu compte des corrections dues aux tubes [9] et dans la figure 2, des corrections de susceptibilité magnétique s'appliquant aux gaz.

Nous obtenons pour la *constante de couplage de la molécule* HD *une valeur de* 43 Hz en bon accord avec les résultats expérimentaux antérieurs [[5], [6]]; en outre, nous avons montré que cette valeur est indépendante de la pression jusqu'à 100 bars. Par contre, la pression a un effet sur le déplacement chimique δ et il faut signaler que la variation de δ est supérieure à la correction de susceptibilité magnétique faite sur le gaz (*fig.* 2) : ceci montre l'existence de forces de dispersion, déjà observées dans certains carbures [10]. Nous trouvons ici : $(\sigma_1)_w = 125$ bars.Hz^{-1}, cette valeur étant la même pour H_2 et HD aux erreurs d'expérience près.

Les valeurs de la constante d'écran de la molécule isolée σ_0 sont obtenues par extrapolation de la courbe à pression nulle ([11]) :

$$\sigma_{0\,\mathrm{TMS}} - \sigma_{0\,\mathrm{HD}} = (4,46 \pm 0,01).10^{-6},$$
$$\sigma_{0\,\mathrm{TMS}} - \sigma_{0\,\mathrm{H_2}} = (4,50 \pm 0,01).10^{-6},$$
$$\sigma_{0\,\mathrm{HD}} - \sigma_{0\,\mathrm{H_2}} = (0,04 \pm 0,01).10^{-6}.$$

La raie de la molécule H_2 se situe vers les champs faibles par rapport à celle de la molécule HD. La valeur et le signe du déplacement chimique $\sigma_{0\,\mathrm{HD}} - \sigma_{0\,\mathrm{H_2}}$ confirment les déterminations théoriques antérieures ([3]) et, en particulier, les calculs récents de Saika ([4]).

(*) Séance du 14 octobre 1963.

([1]) N. F. Ramsey et E. M. Purcell, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 143.
([2]) N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, 91, 1953, p. 303.
([3]) T. W. Marshall, *Mol. Phys.*, 4, 1961, p. 61.
([4]) A. Saika, Communication privée, 1963.
([5]) H. Y. Carr et F. M. Purcell, *Phys. Rev.*, 88, 1952, p. 415.
([6]) T. F. Wimett, *Phys, Rev.*, 91, 1953, p. 476.
([7]) M. Chaigneau, E. Dayan et G. Widenlocher, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2597.
([8]) G. Widenlocher, E. Dayan et B. Vodar, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2584.
([9]) R. Freymann, Communication privée, 1963.
([10]) E. Dayan et G. Widenlocher, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 883.

([11]) La valeur du déplacement chimique, à pression nulle, de la molécule H_2 est $\delta = (4,50 \pm 0,01).10^{-6}$; dans nos travaux antérieurs [(7), (8)], la valeur de δ était légèrement inférieure, car nous n'avions pas tenu compte alors des corrections dues aux tubes ([9]).

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris, 5e,*
Laboratoire des Hautes Pressions, C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise
et *Laboratoire des Gaz, C. N. R. S.,*
Faculté de Pharmacie, Paris, 5e.)

PHYSIQUE CORPUSCULAIRE. — *Influence d'un champ électrique sur les scintillations produites dans un gaz par des particules α.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Teyssier**, **Daniel Blanc** et **Alain Godeau**, présentée par M. Francis Perrin.

On étudie l'effet renforçateur d'un champ électrique sur la scintillation de trois gaz rares : xénon, argon et hélium. L'intensité de la fluorescence augmente linéairement en fonction de E/p; en même temps la résolution en énergie s'améliore. Cette méthode est utilisée pour mettre en évidence des scintillations dans l'air.

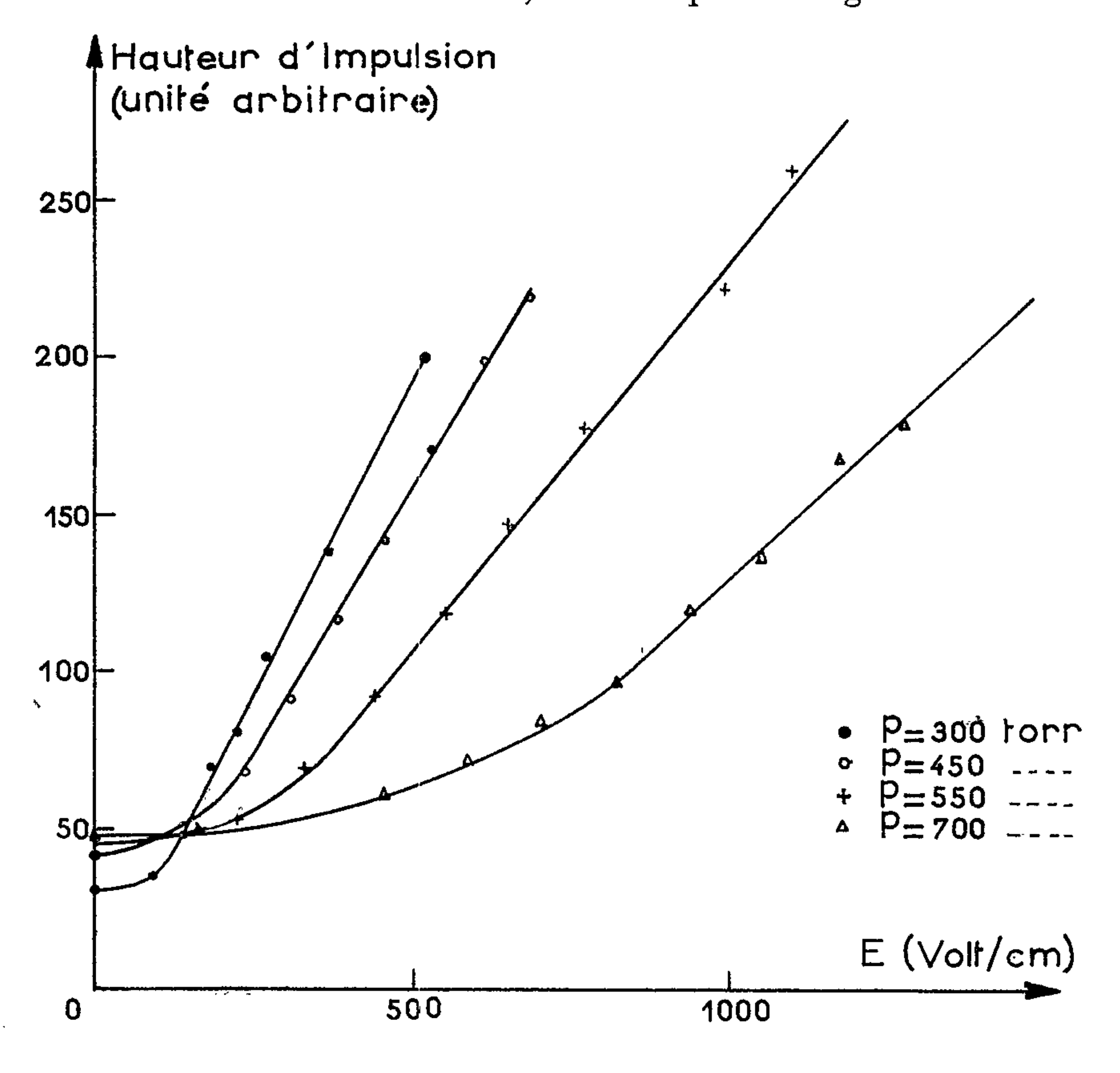
L'étude de la fluorescence des gaz rares excités par des particules ionisantes et soumis à un champ électrique uniforme n'a jamais été menée, jusqu'à présent, de façon systématique : les résultats obtenus sont divergents [(1), (2)]. Nous avons repris cette question, qui est étroitement liée au mécanisme de la scintillation dans les gaz rares.

La chambre à scintillations comporte deux électrodes planes, parallèles, entre lesquelles règne un champ électrique uniforme. Un pinceau de particules α venant d'une source de ^{239}Pu placée sur l'électrode inférieure possède une direction parallèle à celle du champ. Les photons ultraviolets produits traversent l'électrode supérieure dont la partie centrale est une grille, puis une fenêtre de silice de synthèse et pénètrent dans un photomultiplicateur du type ultraviolet. Le fonctionnement de ce photomultiplicateur n'est pas perturbé par l'application du champ électrique.

Avec du xénon présentant, comme impuretés 100.10^{-6} d'azote et 100.10^{-6} d'oxygène environ, nous avons fait des remplissages à des pressions comprises entre 300 et 760 torr. L'intensité E du champ électrique appliqué peut atteindre 1250 V.cm^{-1}. Lorsque le champ est suffisamment intense, l'amplitude h de l'impulsion sortant du photomultiplicateur croît linéairement en fonction de E. Pour les faibles valeurs de E, la croissance est plus lente (*figure*).

Des résultats analogues ont été obtenus pour l'hélium et l'argon. Les conditions de géométrie autorisent des pressions de remplissage plus élevées, atteignant 1360 torr pour l'hélium et 1290 torr pour l'argon. A une pression donnée, les pentes des parties linéaires des courbes h(E) sont proportionnelles aux libres parcours moyens des électrons dans le gaz correspondant. En fonction de E/p, les amplitudes h sont sensiblement réparties sur une droite dont la pente varie avec la nature du gaz. Le pouvoir de résolution en énergie augmente avec E et finit par atteindre une valeur constante, fonction de la pression. Dans du xénon, sous une pression de 550 torr, il passe de 48 %, en l'absence de champ électrique à 25 % pour E = 1000 V.cm^{-1} et reste pratiquement constant pour des valeurs de E plus élevées.

L'effet renforçateur du champ électrique ainsi mis en évidence a permis de détecter les scintillations dans l'air à des pressions inférieures ou égales à la pression atmosphérique ([3]). Dans tous les cas, l'intensité du champ appliqué dépasse 1000 V.cm^{-1}. La variation de la hauteur d'impulsion en fonction de E est aussi linéaire, comme pour les gaz rares.



(*) Séance du 7 octobre 1963.

([1]) A. Ward, *Proc. Phys. Soc.*, London, A, 67, 1954, p. 841.

([2]) L. Koch, *Thèse Ingénieur-Docteur*, n° 610, Paris, 1959.

([3]) M. Duquesne et I. Kaplan, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 708.

(*Centre de Physique nucléaire, Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle méthode de détermination des caractéristiques hydrodynamiques d'un solide perméable.* Note (*) de MM. **Charles Eyraud**, **Jacques Bricout** et **Georges Grillet**, transmise par M. Francis Perrin.

Eu égard à l'écoulement hydrodynamique d'un fluide à travers un solide perméable (percolation), les caractéristiques de ce dernier ne peuvent être définies correctement sur la base d'une étude statistique des rayons de pore par la méthode B. J. H. Une nouvelle méthode de détermination de la répartition des pores ouverts est proposée. Elle est basée sur la percolation d'un gaz permanent contenant une vapeur à pression partielle variable.

Les méthodes de détermination de la texture d'un solide poreux dépendent de l'usage auquel il est destiné : flottation, adsorption, catalyse hétérogène, filtration, diffusion. Les mesures de densité apparente ne sont pas suffisantes pour caractériser les solides élaborés en vue de la catalyse ou de l'adsorption. On a alors recours à la méthode B. J. H. [1]. Il faut faire appel à une technique encore différente pour caractériser les propriétés hydrodynamiques d'un solide perméable.

Nous proposons ci-après une nouvelle méthode de détermination de la répartition des rayons des pores participant à l'écoulement. Elle consiste à mesurer les débits d'un gaz permanent à travers un solide en équilibre avec une vapeur à pression relative variable. Ce résultat peut être obtenu au moyen d'un dispositif analogue à celui de la figure 1, conçu pour un filtre tubulaire. L'échantillon à étudier est placé dans un gradient de température de symétrie axiale, créé par une bougie chauffante 2 et une paroi froide 4. L'homogénéité de sa température est contrôlée par les trois thermocouples 5, 5′ et 5″.

La tension de vapeur (eau par exemple) est déterminée par la température des deux saturateurs 7 et 7′ amont et aval et par celle de la paroi froide 4. Le débitmètre thermique 6 fournit à chaque instant le débit G du gaz permanent (azote) et un manomètre différentiel la perte de charge Δp. La pression relative de la vapeur se déduit de la température du solide poreux et de celle de la paroi froide. Pour chaque pression relative P/P_0 on attend l'équilibre hydrodynamique du système (20 h environ).

Au début de l'expérience les pores de tout diamètre sont obturés par condensation capillaire ($P/P_0 = 1$). Pour chaque diminution de la pression relative $\Delta(P/P_0)$, la perméabilité augmente de $\Delta(G/\Delta p)$ par suite de deux phénomènes :

1. Disparition du condensat capillaire des pores dont le rayon est compris entre r et $r + \Delta r$.

2. Diminution de l'épaisseur de la phase adsorbée pour les pores de rayon supérieur à r.

La variation de $G/\Delta p$ en fonction de P/P_0 peut être traduite en répartition de rayons des pores participant à l'écoulement. La méthode de calcul analogue à celle de Pierce (2), utilise :

— la relation de Kelvin :

$$r = \frac{-\gamma V}{RT \operatorname{Log} \frac{P}{P_0}};$$

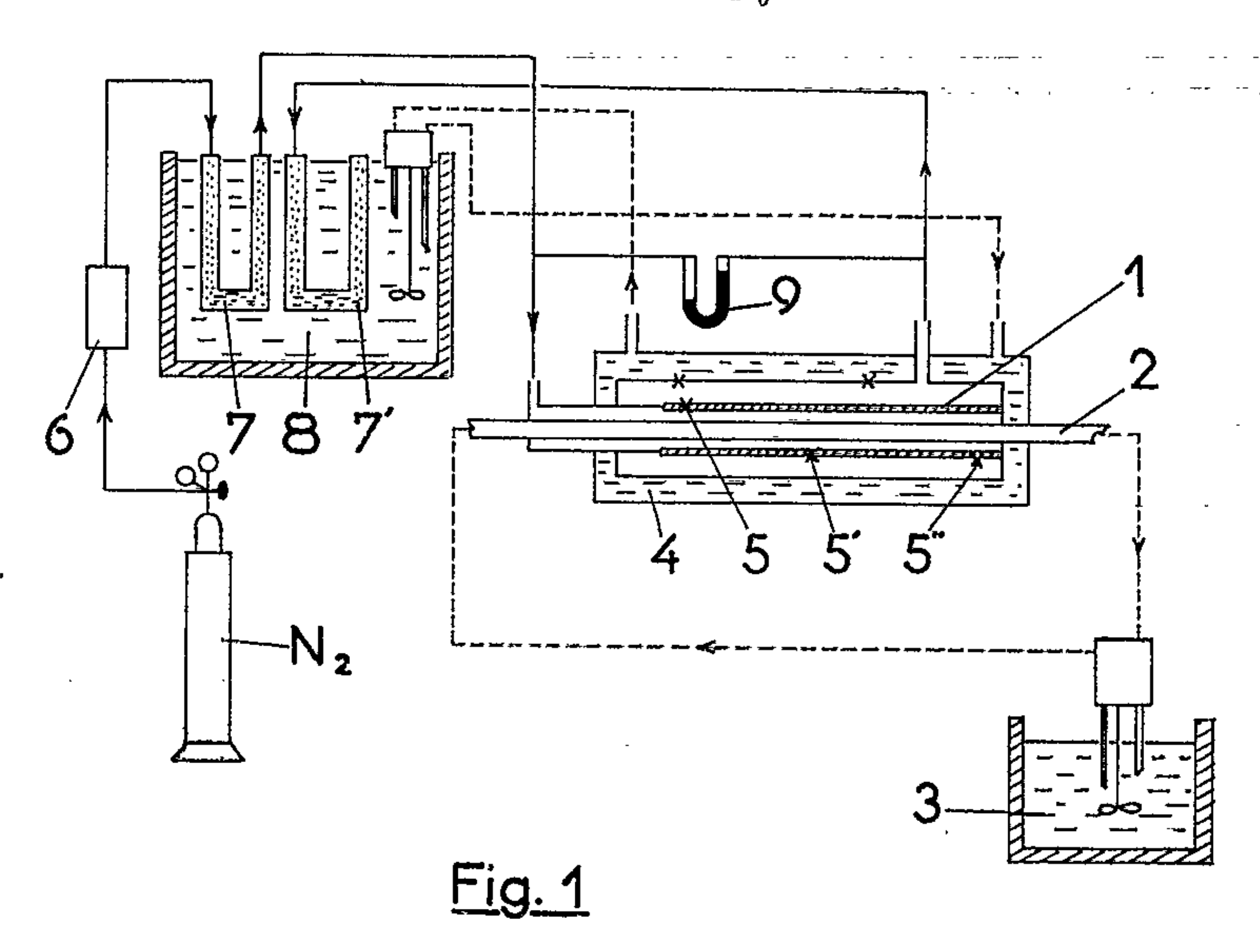


Fig. 1

— l'équation de Halsey (3) donnant l'épaisseur de la phase adsorbée en fonction de P/P_0;

— la relation d'Adzuni (4) :

$$\frac{G}{\Delta P} = \frac{N}{l}\left(\frac{\pi M}{8\eta RT} \bar{P} r^4 + \frac{4}{3}\sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} r^3\right).$$

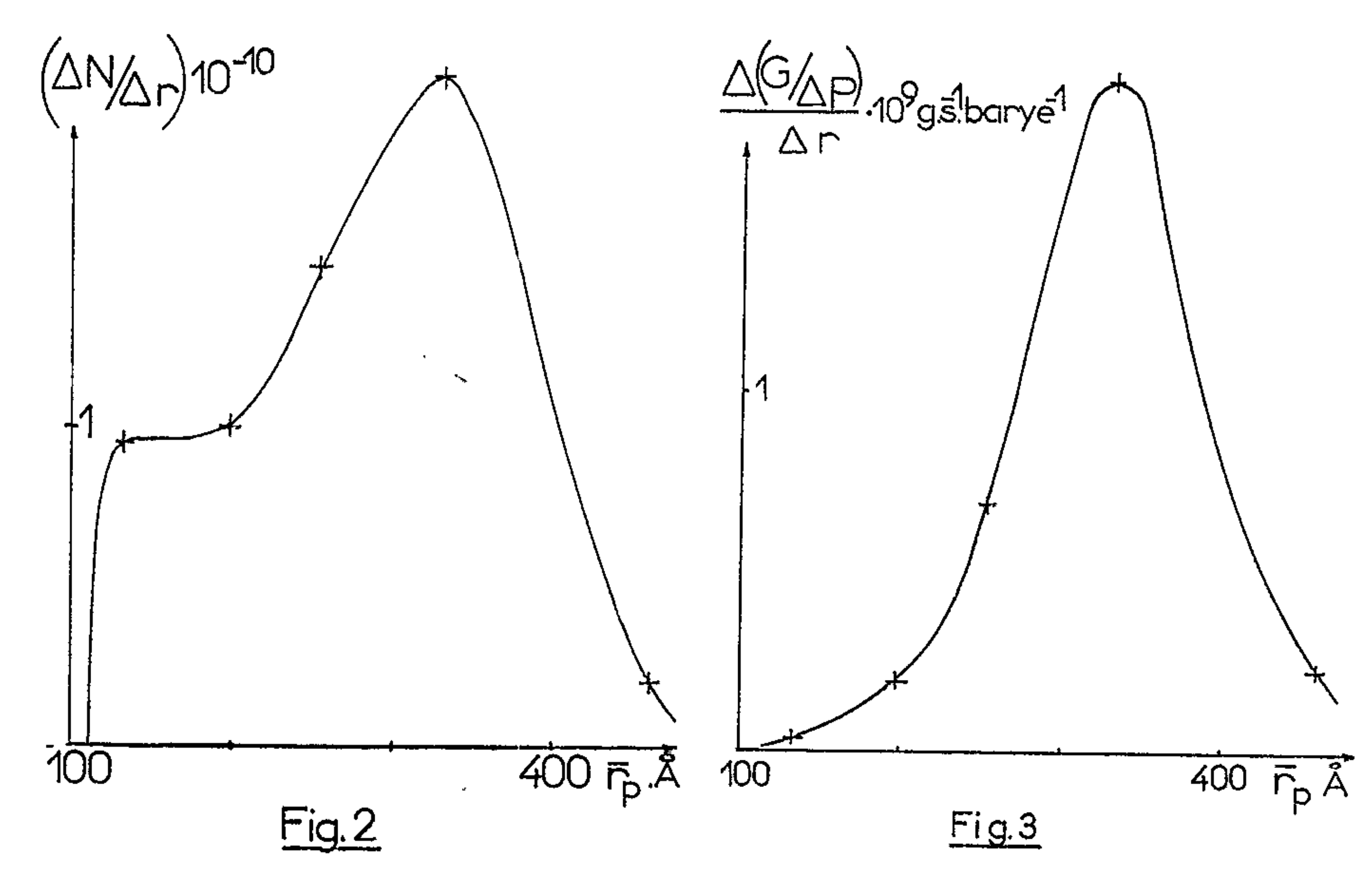


Fig. 2 Fig. 3

La figure 2 représente la répartition statistique des pores en fonction de leurs rayons, d'un tube en alumine frittée pris comme exemple.

La figure 3 représente les valeurs expérimentales de la contribution à la perméabilité du solide, des pores de différents rayons (après correction due à l'épaisseur du film adsorbé).

Dans le cas particulier du solide étudié réalisé par frittage thermique de grains d'alumine sphériques une détermination indépendante réalisée par la méthode de Pierce fournit une répartition statique de rayons de pore, analogue à celle de la figure 2. Ce résultat montre qu'il n'existe aucun pore borgne et que le schéma de pores cylindriques parallèles définit, dans ce cas particulier, assez précisément la texture du filtre.

(*) Séance du 9 septembre 1963.

(1) F. B. Barret, L. G. Joyner et P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 373.

(2) Conway Pierce, *J. Phys. Chem.*, 57, 1953, p. 149.

(3) C. D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 931-937.

(4) Adzumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 12, 1937, p. 292 et 304; 14, 1939, p. 343.

(Laboratoire de Génie chimique de la Faculté des Sciences de Lyon, Commissariat à l'Énergie atomique.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire du pouvoir complexant de composés organophosphorés.* Note (*) de M[lles] **Gabrielle Martin** et **Antoinette Besnard**, présentée par M. Jean Lecomte

Comparaison des $\delta_{\infty HCCl_3}$ en résonance magnétique nucléaire, pour différents types de molécules organophosphorées. Nous en déduisons que le pouvoir complexant augmente dans l'ordre P, P → S, P → Se, P → O et CH_3SP, CH_3OP, CH_3NP; il diminue avec l'électronégativité des substituants sur l'atome P.

Utilisant la méthode de Maryvonne Martin ([1]) de détermination des pouvoirs complexants, nous avons étudié, par résonance magnétique nucléaire (60 MHz, Varian A 60), le déplacement chimique δ du proton du chloroforme dilué dans des composés organophosphorés de l'un des types : P, P → O, P → S, P → Se.

La valeur de $\delta_{\infty HCCl_3}$ obtenue en extrapolant, à dilution infinie, la courbe $\delta = f(c)$ est une fonction croissante de l'intensité de la liaison hydrogène existant entre le proton acide de $HCCl_3$ et le groupement polaire de la molécule organophosphorée. $\delta_{\infty HCCl_3}$ *détermine donc le pouvoir complexant de cette molécule. La figure* 1 *donne* $\delta_{\infty HCCl_3}$ *des dérivés organophosphorés par ordre de pouvoirs complexants croissants de ces molécules.*

1. *Les différents types de groupements polaires :* P, P → S, P → Se, P → O. — Nous avons comparé les valeurs de $\delta_{\infty HCCl_3}$ de $(CH_3O)_3$ P → O (8,25); $(CH_3O)_3$ P → Se (7,78); $(CH_3O)_3$ P (7,68); $(CH_3O)_3$ P → S (7,67).

P → O est le groupement le plus polaire et montre un pouvoir complexant nettement plus grand que P et P → S. Pour P → Se (où Se a la plus petite électronégativité), $\delta_{\infty HCCl_3}$ est anormalement élevé.

2. *Influence des hétéroatomes des radicaux* CH_3SP, CH_3OP, CH_3NP. — Dans la série $(CH_3S)_3$ P → O (8,00); $(CH_3O)_3$ P → O (8,25); $[(CH_3)_2N]_3$ P → O (9,11), $\delta_{\infty HCCl_3}$ augmente dans l'ordre S, O, N. C'est l'ordre des pouvoirs complexants de ces atomes. *L'effet est particulièrement important dans le cas de l'azote :* le doublet libre de l'azote se conjugue avec P → O.

3. *Électronégativité des trois atomes ou radicaux fixés sur l'atome de phosphore.* — $\delta_{\infty HCCl_3}$ traduit directement les effets inducteurs positifs et négatifs des substituants fixés sur P : $CH_3P(OCH_3)_2$ (→ O) (8,45); $(CH_3O)_3$ P → O (8,25); $(CH_3O)_2$ PCl (→ O) (7,87); CH_3OPCl_2 (→ O) (7,71); PCl_3 (→ O) (7,53). $\delta_{\infty HCCl_3}$ diminue régulièrement quand le nombre d'atomes de chlore augmente. Au contraire, CH_3, donneur d'électrons, produit une augmentation de $\delta_{\infty HCCl_3}$.

4. *Effets stériques des radicaux substitués sur* P. — Nous trouvons $(CH_3O)_3P\rightarrow O$ (8,25); $(C_2H_5O)_3P\rightarrow O$ (8,41); $(C_3H_7O)_3P\rightarrow O$ (8,39); $(C_4H_9O)_3P\rightarrow O$ (8,36).

δ_∞ expérimental $HCCl_3$ dans des Organo-phosphorés

		7 p.p.m. — 8 p.p.m. — 9 p.p.m.
1	C_6H_{12}	7,08
2	$CHCl_3$	7,28
3	$CH_3\underset{\downarrow S}{P}Cl_2$	7,43
4	$(CH_3S)_3P$	7,46
5	$Cl_3P\rightarrow O$	7,53
6	$(CH_3S)_3P\rightarrow S$	7,55
7	$CH_3S\underset{\downarrow O}{P}Cl_2$	7,61
8	$(CH_3O)_3P\rightarrow S$	7,67
9	$(CH_3O)_3P$	7,68
10	$CH_3\underset{\downarrow S}{P}(SCH_3)_2$	7,70
11	$CH_3O\underset{\downarrow O}{P}Cl_2$	7,71
12	$CH_3\underset{\downarrow O}{P}F_2$	7,73
13	$[(CH_3)_2N]_3P$	7,74
14	$CH_3\underset{\downarrow O}{P}Cl_2$	7,75
15	$CH_3\underset{\downarrow S}{P}(OCH_3)_2$	7,77
16	$(CH_3O)_3P\rightarrow Se$	7,78
17	$CH_3\underset{\downarrow S}{P}(OC_3H_7\ iso)_2$	7,81
18	$(CH_3)_2N\underset{\downarrow O}{P}Cl_2$	7,84
19	$(CH_3O)_2\underset{\downarrow O}{P}Cl$	7,87
20	$(CH_3S)_3P\rightarrow O$	8,00
21	$(CH_3O)_2\underset{\downarrow O}{P}SCH_3$	8,08
22	$[(CH_3)_2N]_3P\rightarrow S$	8,18
23	$(CH_3O)_2\underset{\downarrow O}{P}H$	8,22
24	$(CH_3O)_3P\rightarrow O$	8,25
25	$(C_4H_9O)_3P\rightarrow O$	8,36
26	$(C_3H_7O)_3P\rightarrow O$	8,39
27	$(C_2H_5O)_3P\rightarrow O$	8,41
28	$CH_3\underset{\downarrow O}{P}(OC_3H_7\ iso)_2$	8,49
29	$(CH_3O)_2\underset{\downarrow O}{P}N(CH_3)_2$	8,59
30	$CH_3\underset{\downarrow O}{P}(OC_2H_5)_2$	8,61
31	$[(CH_3)_2N]_3P\rightarrow O$	9,11

L'effet — I des substituants diminuant dans l'ordre : CH_3O, C_2H_5O, C_3H_7O, C_4H_9O, nous attendions une augmentation de $\delta_{\infty HCCl_3}$ dans le même ordre. Mais $\delta_{\infty HCCl_3}$ diminue à partir du terme en C_3; nous attribuons ce fait à un effet d'encombrement stérique.

L'échelle de basicité, déduite de la méthode du chloroforme, pour les molécules organophosphorées est en accord avec le déplacement de la

vibration infrarouge P → O pour quelques-uns de ces dérivés dans le chloroforme [(2), (3)] et avec les chaleurs de ces mêmes mélanges mesurées par Kosolapoff (4) : elles augmentent dans le même ordre que $\delta_{\infty HCCl_3}$, soit P (O)Cl_3, RO P (O) Cl_2, $(RO)_2$ P (O) CL, $(RO)_3$ P (O), R P (O) $(OR')_2$.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) Mme M. Martin, *Ann. Phys.*, 7, 1962, p. 35-55.

(2) Halpern, Bouck, Finegold et Goldenson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4472.

(3) Marvin W. Hanson et J. B. Bouck, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5631.

(4) G. M. Kosolapoff et J. F. Mc Cullough, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5392.

(5) Fig. 1 : nos 13, 18, 22 et 31, préparés par M. Burgada, du Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure de Paris.

(6) Fig. 1 : nos 4, 6, 7, 8, 16, 20 et 21, préparés par M. Thuong du Laboratoire de Pharmacologie de la Faculté de Médecine de Paris.

(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne à la Sorbonne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Contribution à l'étude des propriétés de surface du bioxyde de manganèse.* Note (*) de MM. **Bernard Émery** et **Jean-Paul Gabano**, présentée par M. Georges Champetier.

Une méthode permettant de préparer des bioxydes de maganèse γ de différentes surfaces spécifiques a été mise au point. Il a été montré qu'il existe une corrélation entre la surface spécifique de ces bioxydes et leur pouvoir adsorbant, celui-ci obéissant par ailleurs à la relation de Freundlich.

Les propriétés adsorbantes des bioxydes de manganèse en solution aqueuse et en présence d'électrolytes forts ont été mises en évidence par de nombreux auteurs [(1) à (4)]; l'un d'entre eux (3) a montré qu'il s'agissait d'un phénomène d'échange d'ions, ces composés comportant des groupements acides susceptibles de s'échanger avec des cations métalliques. Afin de rechercher l'existence d'une corrélation entre la surface spécifique des bioxydes de manganèse et leur pouvoir adsorbant, nous avons repris cette étude en partant de bioxydes de manganèse de même structure, mais présentant des surfaces différentes. A cet effet, nous avons préparé des bioxydes de manganèse γ par électrolyse, et nous avons montré qu'il existait une corrélation hautement significative entre leur surface et leur pouvoir adsorbant vis-à-vis de l'ion zinc.

Les bioxydes de manganèse γ de différentes surfaces spécifiques ont été préparés par électrooxydation à diverses densités de courant, les plus élevées fournissant les bioxydes de plus grande surface. L'oxydation anodique a été effectuée à 90°C dans une solution contenant par litre : 130 g de sulfate de manganèse et 20 g d'acide sulfurique, le dépôt s'effectuant sur anode de plomb. Nous avons fait varier la densité de courant de 0,3 à 3,2 $A.dm^{-2}$. Les bioxydes ainsi préparés se détachent facilement de l'anode de plomb; ils sont alors broyés, lavés à l'eau acidulée, puis à l'eau pure jusqu'à disparition totale des ions sulfates, séchés à 80°, puis tamisés à 70 μ.

La surface spécifique de l'échantillon est déterminée par la méthode B. E. T. (5) en utilisant l'azote comme gaz d'adsorption à la température de l'azote liquide. Les surfaces obtenues sont données dans le tableau I.

Tableau I.

Densité de courant ($A.dm^{-2}$)	0,30	0,40	0,55	0,75	1,15	1,40	1,95	2,2	3,2
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	45	55	64	74	91	102	116	122	134

L'examen radiocristallographique des échantillons a montré qu'il s'agissait dans tous les cas de bioxydes de manganèse γ de structure orthorhombique [(6), (7)] de paramètres sensiblement équivalents ($a = 9{,}70$ Å, $b = 4{,}45$ Å, $c = 2{,}79$ Å). On obtient donc des bioxydes de manganèse

de même structure, mais de surfaces spécifiques différentes; c'est à notre connaissance la première fois qu'une telle méthode est décrite.

Le pouvoir adsorbant de ces différents bioxydes a été examiné vis-à-vis de l'ion zinc dans des solutions tampon de pH 7 préparées à partir de dissolutions d'oxyde de zinc en quantités variables dans du chlorure d'ammonium 2 M. Il est ainsi possible d'obtenir des solutions bien définies, dont la concentration en ions zinc varie de 3.10^{-3} à 3.10^{-2} ion-g Zn^{++}/l. Le bioxyde de manganèse est agité constamment dans ces solutions tampon,

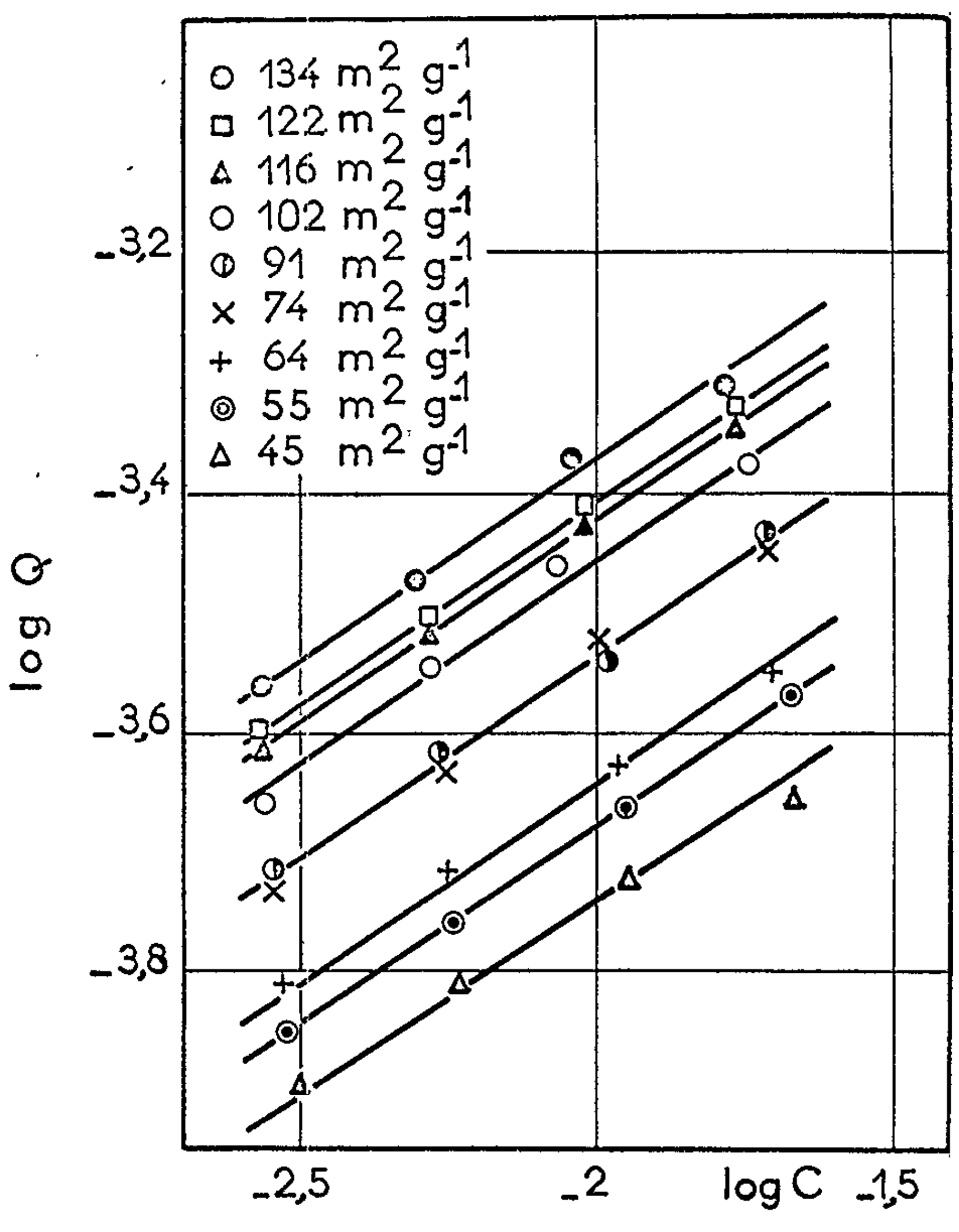


Fig. 1. — Isothermes d'adsorption de l'ion Zn^{++} relatifs à des bioxydes de manganèse γ électrolytiques de différentes surfaces.

la température étant maintenue constante à 25°C. Des essais préparatoires ont montré qu'il est nécessaire de maintenir le contact pendant une quinzaine d'heures. On détermine le zinc adsorbé sur le bioxyde à partir de la concentration en ions zinc de la solution avant et après échange. La méthode d'analyse utilisée est, soit la méthode classique utilisant l'E. D. T. A., soit la méthode de dilution isotopique utilisant le ^{65}Zn (émetteur β-γ, période : 245 jours) qui permet des dosages plus précis et plus rapides.

Nous avons interprété les résultats obtenus selon l'équation empirique de Freundlich, qui traduit en général le phénomène d'adsorption par la relation $\log Q = (1/n) \log C + \log K$; Q désigne la quantité de substance adsorbée

par gramme d'adsorbant, C la concentration dans la phase liquide, à l'équilibre, de la substance qui s'adsorbe, K et n des constantes. Nous avons traduit cette représentation sur la figure 1, sur laquelle nous avons porté en abscisse log C et en ordonnée log Q pour les différents bioxydes que nous avons étudiés. Le phénomène envisagé obéit donc à la relation de Freundlich, ce qui permet de calculer les coefficients K et n et aussi la valeur de Q pour une concentration arbitraire C choisie à l'équilibre égale à 10^{-2} ion-g Zn^{++}/l. Le tableau II donne les valeurs de ces coefficients.

TABLEAU II.

Surface spécifique du bioxyde de manganèse ($m^2.g^{-1}$).	n.	$K.10^{+3}$.	$Q.10^{+4}$ pour $C = 10^{-2}$ ion-g Zn^{++}/l.
45	3,12	0,78	1,80
55	3,03	0,95	2,09
69	3	1,05	2,29
74	3	1,32	2,88
91	3	1,32	2,88
102	2,90	1,70	3,47
116	2,90	1,84	3,76
122	2,94	1,86	3,89
134	2,94	2,04	4,27

L'examen du tableau II et de la figure 1 nous indique que :

— l'adsorption est d'autant plus grande que la surface spécifique est plus élevée;

— quelle que soit la surface spécifique, la valeur de n est sensiblement la même.

Sur la figure 2, nous avons porté en abscisse la surface spécifique S, exprimée en mètres carrés par gramme, et en ordonnée les quantités Q de zinc adsorbées pour une concentration à l'équilibre C donnée et égale

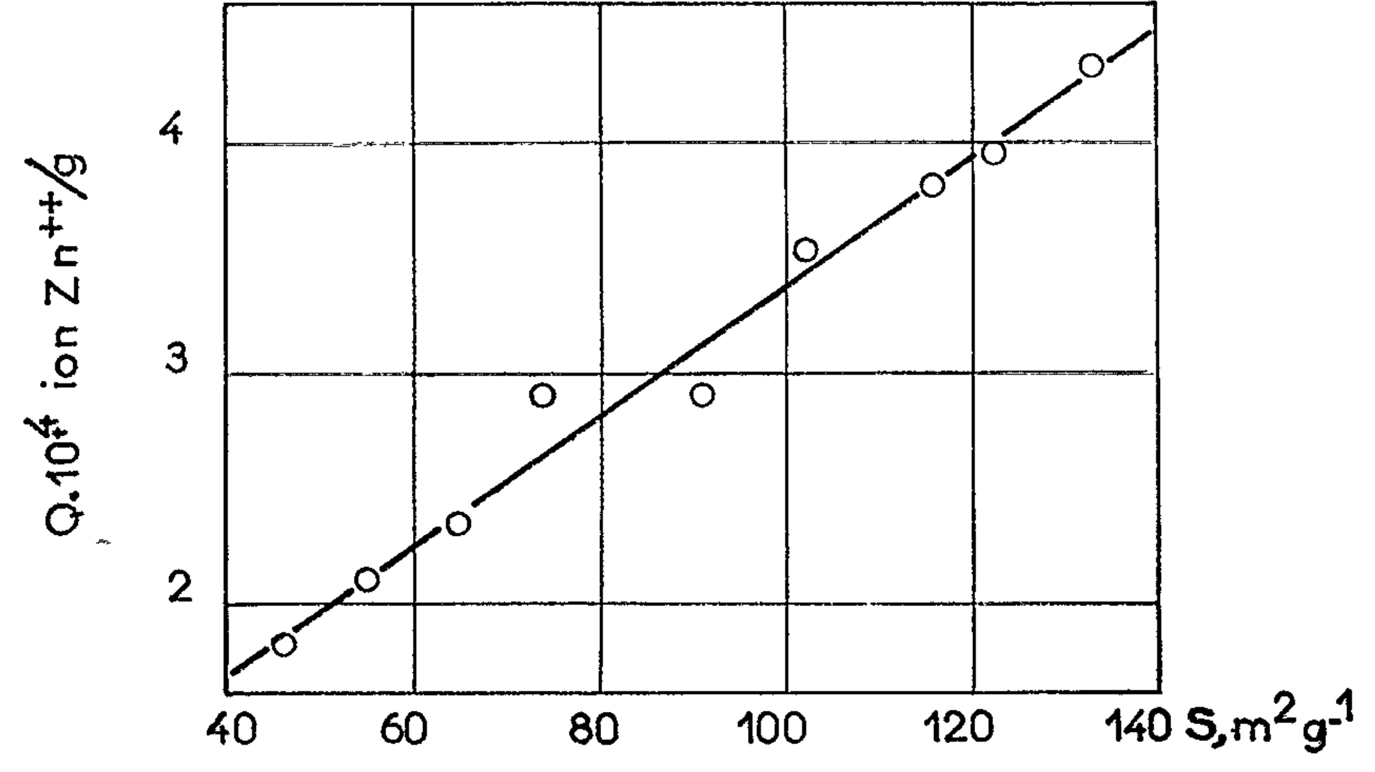


Fig. 2. — Variation des quantités de zinc adsorbées en fonction de la surface spécifique du bioxyde de manganèse γ électrolytique pour $C = 10^{-2}$ (ion-g Zn^{++}/l).

à 10^{-2} ion-g Zn^{++}/l. L'examen de cette figure nous montre que la quantité de zinc adsorbée est proportionnelle à la surface spécifique. On a pu ainsi établir une corrélation hautement significative entre S et Q représentée par la relation

$$S = 3,7.10^5 Q - 23,5.$$

L'existence d'une corrélation entre la surface spécifique et l'adsorption montre que celle-ci s'effectue uniquement à la surface des grains élémentaires de bioxyde de manganèse; elle justifie l'hypothèse de l'existence de centres actifs, tels que des groupements OH, fixés superficiellement sur le bioxyde et créant l'acidité protonique [9] qui peut s'échanger avec des cations métalliques. Elle permet de préciser quantitativement les hypothèses émises dans ce domaine par Kozawa, et selon lesquelles seule la surface du bioxyde de manganèse participait à la réaction d'échange [3]. De plus, cette corrélation permet de déterminer d'une manière simple et rapide la surface spécifique d'un bioxyde de manganèse γ donné, sans avoir recours au B. E. T. Notre étude se poursuit afin d'envisager s'il existe de telles corrélations pour d'autres types de bioxydes et pour d'autres ions adsorbés.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) GELOSO, *Bull. Soc. Chim.*, 37, 1925, p. 491.
(2) K. N. GHOSH, L. N. CHAKRAVARTY et M. L. KUNDU, *J. Indian Chem. Soc.*, 28, 1951, p. 319.
(3) A. KOZAWA, *J. Electrochem. Soc.*, 106, 1959, p. 552.
(4) V. EGOROV, E. I. KRYLOV et E. V. TKUTCHENKO, *Zv. neorga Khimi.*, 6, 1961, p. 505.
(5) BRUNAUER, EMETT et TELLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 309.
(6) P. M. DE WOLF, *Acta Crystallogr.*, 12, 1959, p. 341.
(7) D. KONDRASHEV et A. I. ZALAVSKI, *Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 15, 1951, p. 579.
(8) H. KEDESDY, G. KATZ et S. B. LEVIN, *Acta Crystallogr.*, 10, 1957, p. 870.
(9) J. BRENET et A. GRUND, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1210.

(Laboratoire de Recherches fondamentales, Société des Accumulateurs fixes et de traction, Département Pile Leclanché, Romainville.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du diagramme fer-phosphore par analyse magnétique et thermique.* Note (*) de MM. **Ernst Wachtel**, **Georges Urbain** et **Erich Übelacker**, transmise par M. Louis Néel.

Par des mesures de susceptibilité magnétique et par analyse thermique différentielle, on obtient le tracé du diagramme Fe-P entre 0,5 et 13 % de P en poids. Pour le diagramme stable, on précise le solidus et la solubilité maximale du phosphore, soit 2,55 ± 0,05 % à 1048°C.

L'étude du diagramme de phase fer-phosphore est reprise de 0,5 à 13 % en poids par analyse thermique et mesure de la susceptibilité magnétique χ. Cette dernière méthode a été exposée dans une Note précédente [1].

L'exploitation des mesures de susceptibilité magnétique χ est obtenue par la représentation habituelle : $1/\chi$ en fonction de T°C. La figure 1 montre une telle variation pour l'alliage à 0,98 % P de 1240 à 1630°C. Le point *b* correspond au liquidus et *a* au solidus de cet alliage. Les mesures faites à température décroissante (croix) montrent une surfusion d'environ 30°C. Pour ne pas avoir à tenir compte des incertitudes en valeur absolue des mesures de température dans l'appareillage magnétique, on utilise pour le liquidus (point *b*) la mesure obtenue par analyse thermique (colonne 2 du tableau I). L'écart ΔT (*fig.* 1) suffit pour fixer la température du solidus (colonne 3 du tableau I). La figure 2 montre le

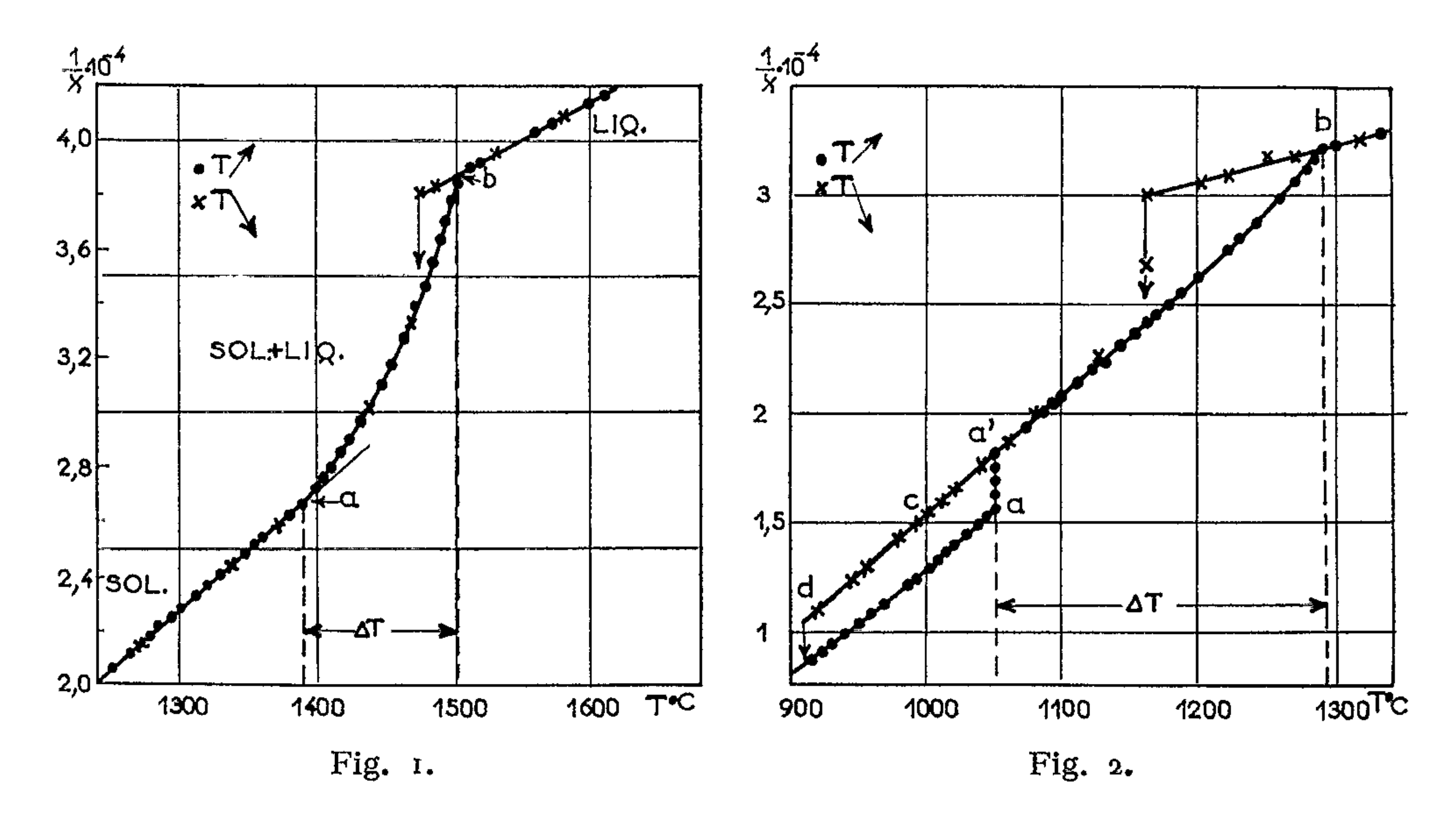


Fig. 1. Fig. 2.

comportement d'un alliage à 6,24 % P. A température croissante (points), après recuit de 2 h à 800°C, on observe, à 1048°C, le palier eutectique (*aa'*), puis le liquidus (*b*) à 1291°C. Au refroidissement (croix) après la surfusion habituelle, on n'observe pas la cristallisation eutectique, mais une courbe

« métastable » (c) avec retour à la courbe d'équilibre en d. Pour des compositions comprises entre 5 et 10 % P, l'analyse thermique ne donne pas un liquidus très net, aussi se sert-on des mesures magnétiques (écart ΔT sur la figure 2) pour obtenir la température de liquidus (colonne 3 du tableau I) à partir de la température eutectique : 1048°C. Les analyses sont toutes faites sous atmosphère contrôlée : argon purifié ou mélanges argon-azote. On évite le passage par un domaine métastable grâce à l'azote qui semble favoriser la cristallisation de la phase stable ([4]). L'ensemble des résultats expérimentaux se trouve sur le tableau I.

TABLEAU I.

P % en poids.	Liquidus thermique.	Solidus magnétique.	P % en poids.	Liquidus thermique.	Liquidus magnétique.
0 (Fe)	1 534	1 534	3,9	1 390,5	1 393
0,52	1 519	1 464	4	1 386	1 384
0,98	1 503,5	1 389	4,6	1 360	1 360
1,25	–	1 335	5,3	–	1 332
1,57	1 488	1 288	6,24	–	1 291
2,04	1 468,6	1 234	8,06	–	1 176
2,4	1 452	1 130	9,05	–	1 125
3,56	1 401,7	–	9,3	–	1 099
			10,13	–	1 048
			13,13	1 120,3	1 123

Pour connaître les compositions eutectiques et la solubilité maximale, on utilise la représentation de la figure 3. On porte, pour chaque composition étudiée, les différentes valeurs de χ à chaque changement de phase : 1° au début du palier eutectique (courbe A de la figure 3); 2° à la fin de

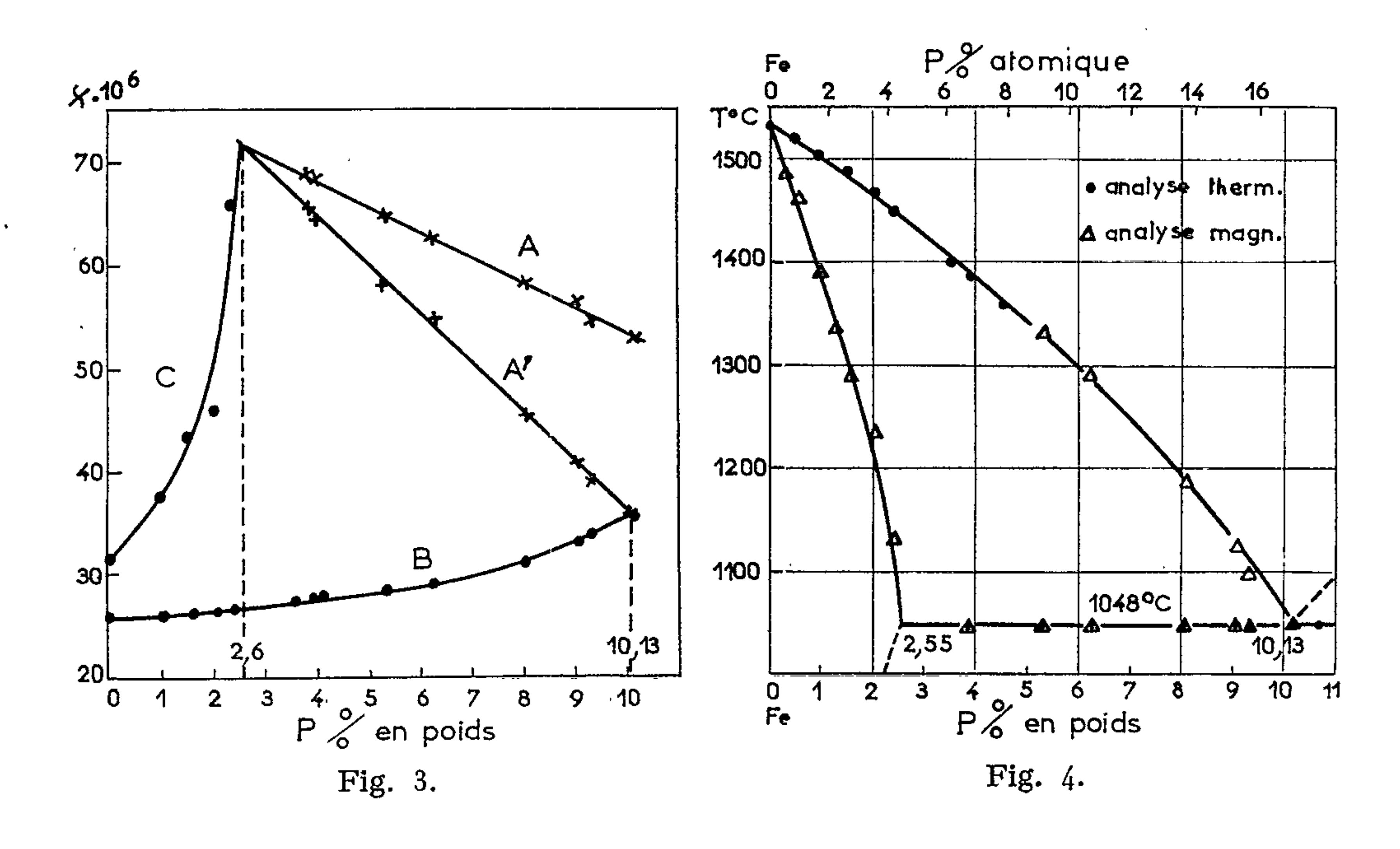


Fig. 3.

Fig. 4.

ce palier (courbe A'); 3° au liquidus (courbe B); 4° au solidus (courbe C). L'intersection des courbes B et A' donne la concentration eutectique, soit 10,13 % P. Le domaine de convergence des deux droites A et A' et de la courbe C correspond à la solubilité maximale : 2,6 ± 0,1 % P. On obtient une meilleure estimation de cette solubilité en portant directement les paliers de susceptibilité *aa'*, en fonction de la teneur en phosphore. On obtient alors 2.55 ± 0,05 % P.

Sur la figure 4, le diagramme de phase est complété par ces mesures. L'accord, pour le liquidus, est satisfaisant avec (2) et (3); il l'est également pour le solidus avec (2). La solubilité maximale est légèrement différente : nous trouvons 2,55 % P au lieu de 2,8 (2) et 2,6 (3).

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) E. WACHTEL et G. URBAIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2382.

(2) J. L. HAUGHTON, *J. I. S. I.*, 45, 1927, p. 417.

(3) R. VOGEL, *Archiv. für Eisenh.*, 5, 1929, p. 369.

(4) Un travail en cours analysera le diagramme métastable de ce système.

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude de la décomposition thermique du chromate de magnésium.* Note (*) de MM. **Henri Charcosset**, **Pierre Turlier** et **Yves Trambouze**, transmise par M. Marcel Prettre.

Dans la présente Note, nous étudions la cinétique de la décomposition du chromate de magnésium. Un certain nombre d'hypothèses avancées pour expliquer cette réaction sont rejetées et nous proposons un mécanisme cohérent faisant intervenir le chromite $Mg_2Cr_2O_5$ dont le rôle à la fois accélérateur et inhibiteur est mis en évidence.

Le chromate de magnésium $MgCrO_4$, chauffé à des températures convenables, perd de l'oxygène et se transforme en chromite $MgCr_2O_4$. Différents chercheurs ont essayé d'expliquer cette décomposition. Les uns, tel Henrich ([1]) admettent une réaction simple conduisant à un mélange de chromite et de magnésie; les autres, tels Viard ([2]), Nayar ([3]), Gröger ([4]) et Ryss ([5]) supposent des réactions intermédiaires produisant des chromites « basiques » dont la composition varie, selon les auteurs, entre $6MgO, 5Cr_2O_3$ et $2MgO, Cr_2O_3$. En particulier, Ryss (*loc. cit*) propose le mécanisme suivant :

$$(1)\qquad 2\,MgCrO_4 \rightleftharpoons Mg_2Cr_2O_5 + \frac{3}{2}O_2,$$

$$(2)\qquad Mg_2Cr_2O_5 \rightleftharpoons MgCr_2O_4 + MgO.$$

Nous avons repris cette étude en nous appuyant sur les résultats que nous avons précédemment obtenus, notamment lors de travaux sur le chromite et le chromate cuivriques ([6]). Nous nous sommes surtout attachés à l'aspect cinétique des phénomènes et à la mise en évidence d'éventuels effets catalytiques identiques à ceux déjà observés ([6]).

Le chromate anhydre de magnésium, préparé selon la méthode de Henrich ([1]) a fait l'objet d'une étude thermogravimétrique à la balance Sartorius « Electrono I ». Les isothermes à diverses températures sont obtenues en portant, en fonction du temps, la fraction de sel décomposé à l'air (*fig.* 1) et sous vide de 10^{-5} mm de mercure (*fig.* 2). A l'air, les courbes thermogravimétriques d'allure classique, conduisent à une loi cinétique du premier ordre : $\log 1/(1-x) = kt$. En appliquant la loi d'Arrhénius, on calcule une énergie d'activation de 96 kcal/mole.

Sous vide, la réaction est beaucoup plus rapide et est autoaccélérée.

La composition du chromite obtenu par chauffage prolongé du chromate varie de $1,7\,MgO, Cr_2O_3$ à 600°C à $1,1\,MgO, Cr_2O_3$ à 1000°C. Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces produits ne présentent que les raies de $MgCr_2O_4$. Ce sont donc des mélanges de ce chromite avec un autre chromite amorphe plus riche en magnésie qui pourrait être $Mg_2Cr_2O_5$. Nous sommes ainsi conduits à admettre le mécanisme

de Ryss, les chromites supposés par les autres auteurs devant être des mélanges de $MgCr_2O_4$ et $Mg_2Cr_2O_5$.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons été amenés à isoler le chromite $Mg_2Cr_2O_5$ par décomposition brutale du chromate à 800°C, la méthode proposée par Nichols [7] n'ayant pas donné de résultats satisfaisants. Le produit ainsi obtenu ne contient plus que 15 % de $MgCr_2O_4$ et, par diffraction des rayons X, ne donne que les raies de ce composé. $Mg_2Cr_2O_5$ est donc bien amorphe et le demeure même après plusieurs jours de chauffage. Ce chromite « basique » est relativement stable puisque au bout de 20 h à 700°C, la fraction décomposée n'est que de 0,4.

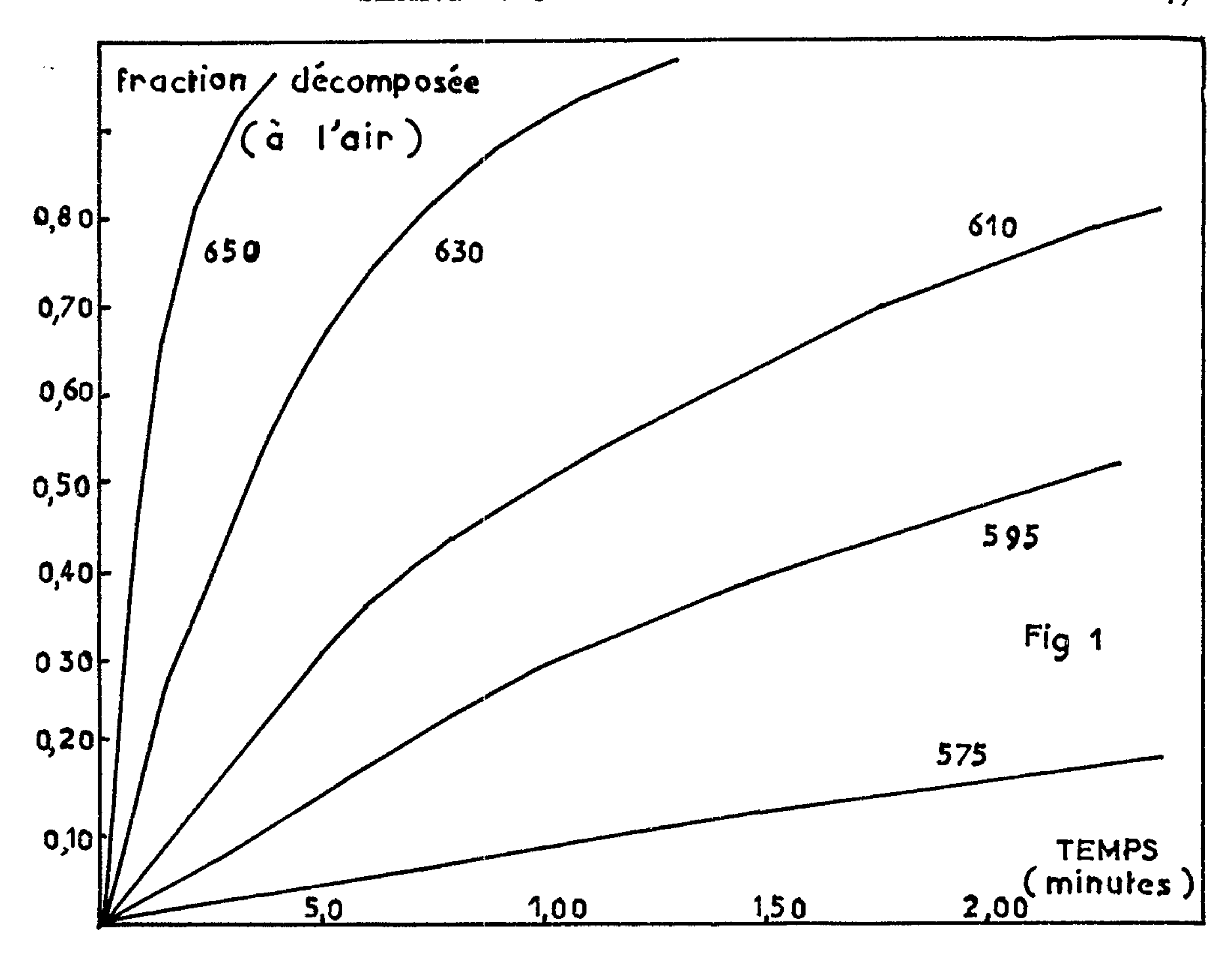
Nous avons étudié, dans l'air à 585°C, l'influence de l'addition au chromate de départ, de 10 % de chacun des produits de la réaction, du chromite basique et de l'oxyde chromique. L'oxyde chromique a un effet inhibiteur très marqué qui se traduit par une période d'induction; $Mg_2Cr_2O_5$ accélère d'abord la décomposition avant de la ralentir; les produits de la réaction ralentissent cette dernière sans qu'apparaisse cependant de période d'induction. Si l'on suppose que les réactions (1) et (2) sont équilibrées, l'action inhibitrice des produits s'explique par déplacement de ces équilibres, et elle ne doit pas intervenir dans les premiers instants de la réaction, (1) étant alors totalement déplacé vers la droite; nous ne devons donc pas observer de période d'induction, ce qui est effectivement le cas. Le chromite basique aurait un double rôle : accélérateur par effet de germe et inhibiteur par déplacement de l'équilibre (1). L'action de l'oxyde chromique s'expliquerait alors en admettant une destruction des germes de chromite basique par la réaction

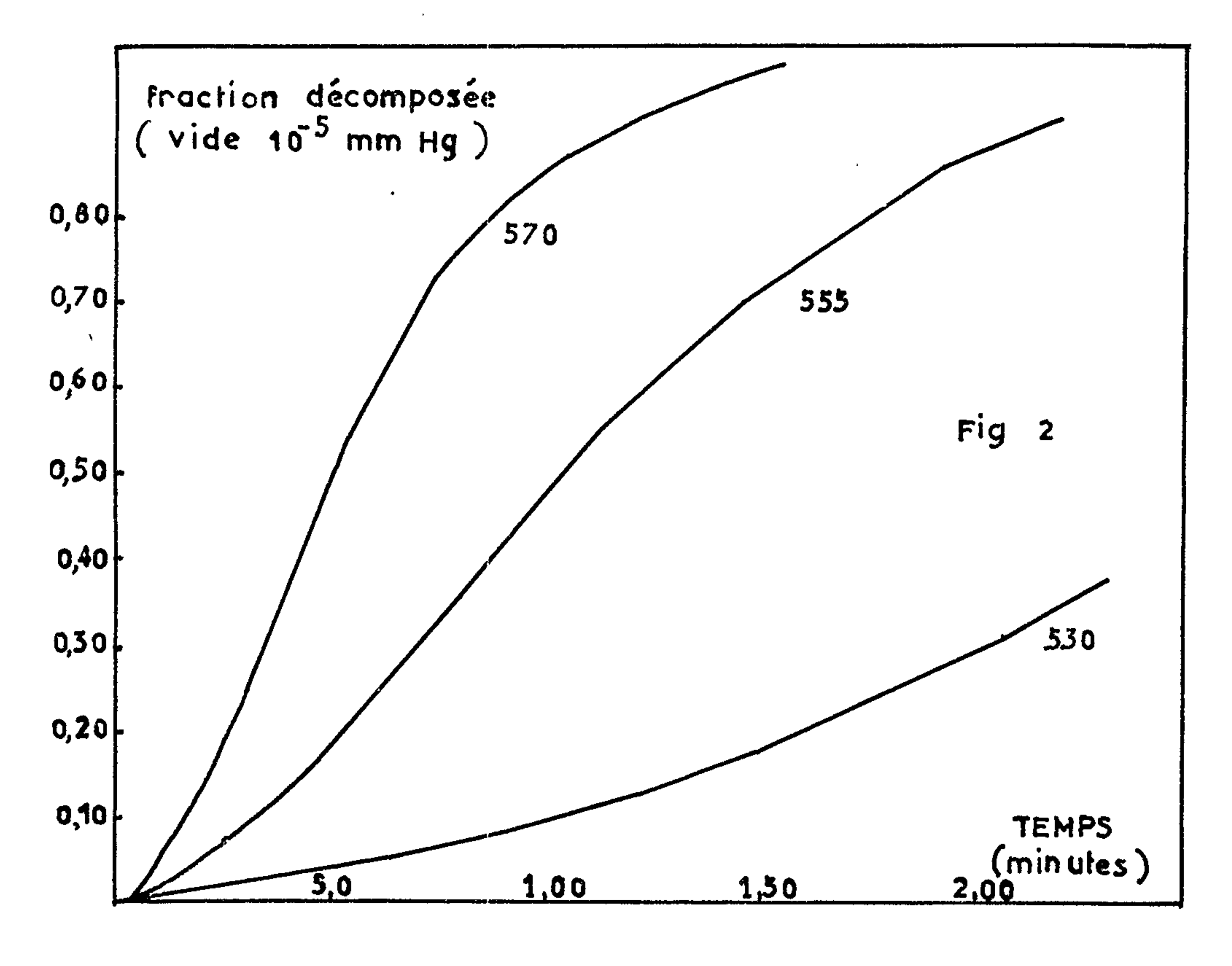
$$Cr_2O_3 + Mg_2Cr_2O_5 = 2\,MgCr_2O_4, \qquad (3)$$

effectivement mise en évidence par l'analyse thermique différentielle du mélange qui révèle un pic exothermique à 600°C.

Pour confirmer ces interprétations, les mêmes essais ont été effectués sous vide de 10^{-5} mm de mercure à 530°C. L'équilibre (1) est alors totalement déplacé vers la droite. Le chromite est sans effet sur la vitesse, le chromite basique n'intervient qu'au début de la réaction pour l'accélérer; l'oxyde chromique conserve son effet inhibiteur. Ces résultats confirment nos hypothèses car les effets de germe demeurent sous vide tandis que n'intervient plus le déplacement des équilibres. Sous vide, seule l'action catalytique des germes de $Mg_2Cr_2O_5$ se manifeste et, dans l'air, s'ajoutent les effets inhibiteurs des deux chromites et de la magnésie. On comprend alors pourquoi la décomposition thermique du chromate de magnésium ne présente une allure autoaccélérée que sous vide.

D'après la théorie de Sakovitch et Boldyrev d'une part, de Cvetkov d'autre part [8], les produits amorphes de réaction ne doivent présenter qu'un faible effet catalytique. C'est bien ce que nous observons ici, l'effet


fraction décomposée
(à l'air)
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0 30
0,20
0,10
650
630
610
595
575
Fig 1
TEMPS
(minutes)
5,0
1,00
1,50
2,00


fraction décomposée
(vide 10⁻⁵ mm Hg)
0,80
0,70
0,60
0,50
0,40
0,30
0,20
0,10
570
555
530
Fig 2
TEMPS
(minutes)
5,0
1,00
1,50
2,00

accélérateur de $Mg_2Cr_2O_5$ étant beaucoup moins marqué que, par exemple, celui du chromite de cuivre dans des réactions similaires ([8]).

(*) Séance du 14 octobre 1963.

([1]) G. HENRICH, *Z. Elektrochem.*, 58, 1954, p. 183.

([2]) G. VIARD, *Comptes rendus*, 109, 1889, p. 142; 112, 1891, p. 1003.

([3]) M. R. NAYAR et H. E. WATSON, *J. Indian Inst. Sc.*, 7, 1924, p. 53.

([4]) M. GRÖGER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 76, 1912, p. 30.

([5]) I. RYSS, *Conférences Acad. Sc. U. R. S. S.*, 4, 1934, p. 213.

([6]) H. CHARCOSSET, P. TURLIER et Y. TRAMBOUZE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1924.

([7]) W. R. NICHOLS, *Amer. J. Sc.*, 2, 1869, p. 16.

([8]) G. V. SAKOVITCH et V. BOLDYREV, *J. Chim. Phys. U. R. S. S.*, 32, 1958, p. 298; CVETKOV, *Kinetica i Kataliz*, 2, 1961, p. 827.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,*
30, *boulevard de l'Hippodrome, Villeurbanne, Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude micrographique de l'oxydation ménagée du zirconium.* Note (*) de MM. **Marcel Perdereau** et **Jean Bardolle**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxydation ménagée à haute température sous faible pression d'oxygène a permis de mettre en évidence depuis un certain nombre d'années des particularités intéressantes de l'oxydation des métaux. Nous avons appliqué cette technique d'étude au cas du zirconium afin de suivre l'évolution de la couche d'oxydation à 800 et 850°C.

Le métal de départ était, soit du zirconium Van Arkel, soit du zirconium purifié par la méthode de la zone fondue ([1]). Les principales impuretés de ces métaux sont les suivantes :

Impuretés ($.10^{-6}$).	Zirconium Van Arkel.	Zirconium de zone fondue.
Hf	2 500	Déhafnié
Fe	1 200	6-8
O_2	100	10-15

Par suite de la difficulté d'obtention de zirconium très pur, seuls quelques essais ont pu être effectués sur ce dernier métal.

Les échantillons, sous forme de plaquettes, étaient préparés selon la méthode décrite dans notre Note précédente concernant l'aspect cinétique de l'oxydation ([2]). Indiquons seulement ici que le traitement final de la surface est un polissage chimique.

La pression d'oxygène choisie était de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure d'oxygène pur. Pour fixer celle-ci l'enceinte réactionnelle est placée entre une fuite réglable et une pompe à vide. Le faible débit massique d'un tel système impose à l'échantillon une faible vitesse de prise de poids, constante en fonction du temps (Δ m/s de l'ordre de 0,25 mg/cm^2/h). Pour bien définir le début de la réaction le métal était porté sous vide à la température de l'expérience, puis soumis à l'action de l'oxygène. Les oxydations étaient arrêtées après des durées de réaction variables, par trempe sous vide des échantillons. Chaque échantillon n'était utilisé qu'une seule fois. La réaction a été suivie de cette façon à 800 et 850°C.

La surface examinée au microscope métallographique évolue de la façon suivante à 800°C :

1° Elle se recouvre tout d'abord d'une couche amorphe, transparente, qui empêche la différenciation des grains du métal examinés en lumière polarisée.

2° Il apparaît, lorsque la réaction est poursuivie plus longtemps, des « croissances préférentielles » de l'oxyde analogues à des germes, malgré l'absence de forme cristalline définie. Nous les appellerons croissance du

type I. Leur nombre est fonction de l'orientation des cristaux sous-jacents. A prise de poids égale leur nombre dépend de la vitesse de réaction. Plus celle-ci est grande, plus ces germes sont nombreux et petits : figures 1 et 2 relatives à du zirconium Van Arkel.

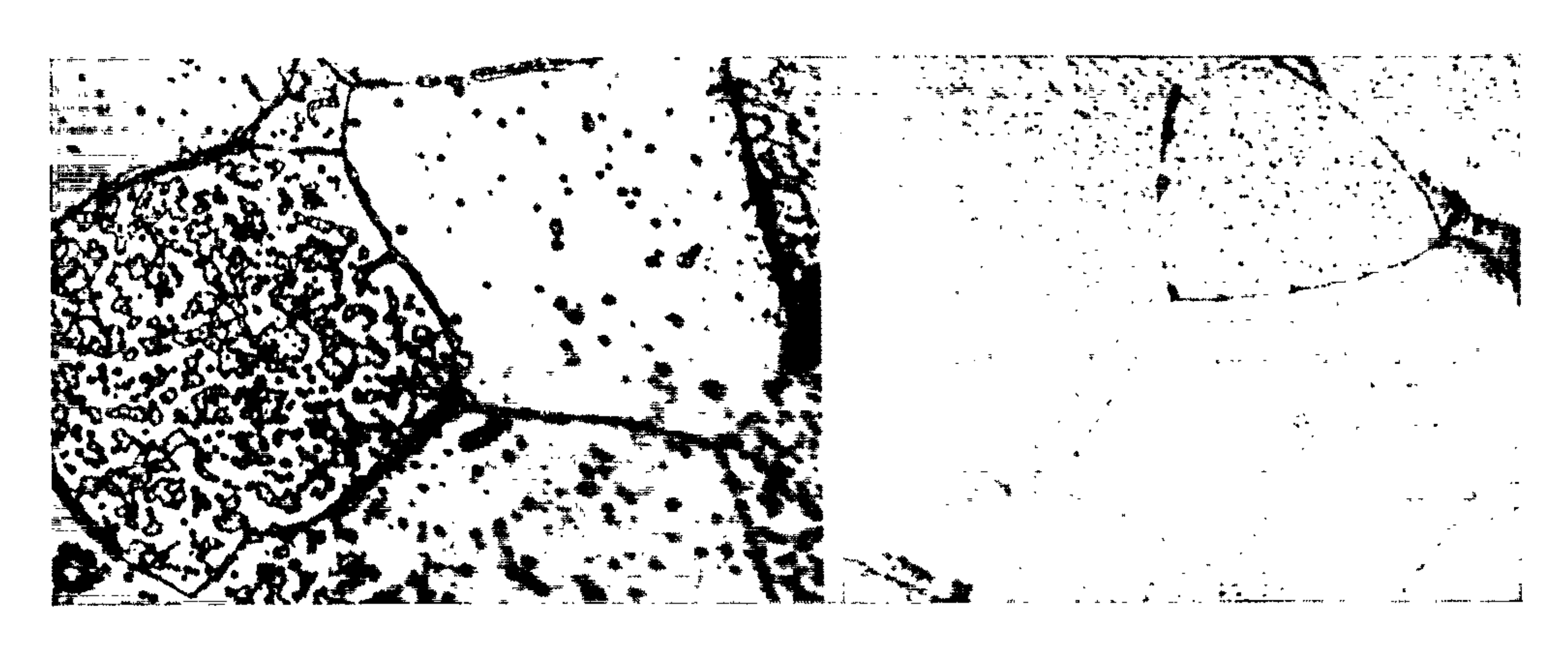


Fig. 1 (G × 700).
Zirconium oxydé 2 h à 800°C.
$p_{O_2} = 3.10^{-3}$ mm de mercure.

Fig. 2 (G × 700).
Zirconium oxydé 20 mn à 800°C.
$p_{O_2} = 6.10^{-3}$ mm de mercure.

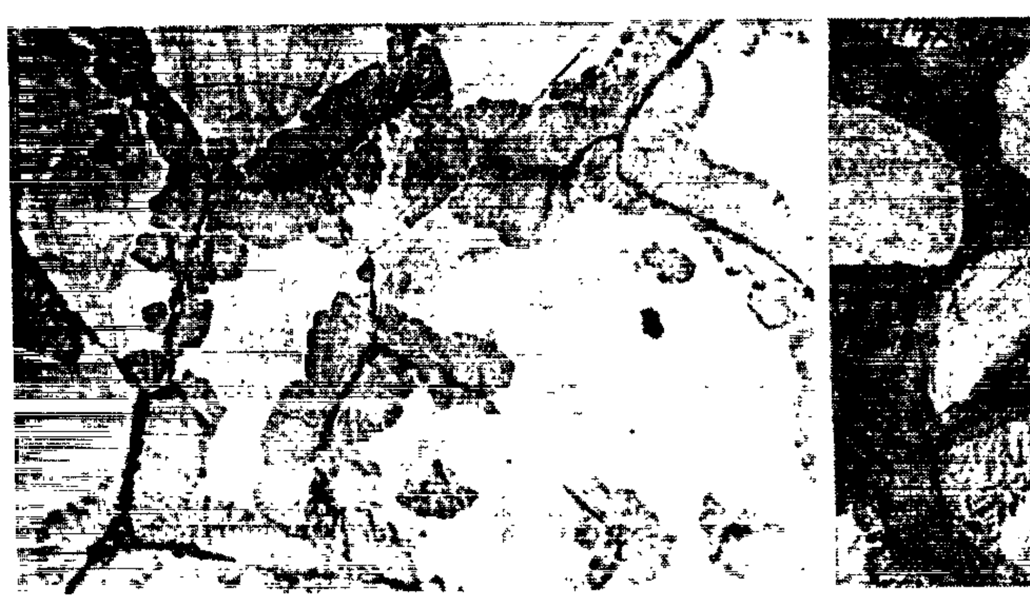


Fig. 3 (G × 500).
Zirconium oxydé 1 h à 800°C.
$p_{O_2} = 6.10^{-3}$ mm de mercure.



Fig. 4 (G × 500).
Zirconium oxydé 2 h à 800°C.
$p_{O_2} = 6.10^{-3}$ mm de mercure.

3° Pour des oxydations plus importantes ($\Delta m/s > 0,5$ mg/cm²) l'oxyde croît à l'aplomb des joints de grains. A partir de là, il finit par recouvrir toute la surface : figures 3 et 4, correspondant à du zirconium Van Arkel. Nous appellerons cette croissance préférentielle croissance de type II.

A 850°C cette croissance préférentielle de type II se présente sous forme d'aiguilles qui se coupent sur certains cristaux selon des angles de 60°. Leur orientation dépend du métal sous-jacent (*fig.* 5).

L'examen par diffraction d'électrons sous incidence rasante ne nous a pas permis d'associer à l'un quelconque de ces deux types de croissance préférentielle un changement de variété allotropique de l'oxyde. Nous obte-

nions dans tous les cas des anneaux correspondant à la forme monoclinique de la zircone. Seules des surfaces oxydées à basse température (400°C) pendant quelques minutes et présentant des teintes d'interférences ont donné les anneaux de la variété quadratique [(3), (4), (5)]. Donc, si cette forme se produit, elle n'existe plus seule pour des épaisseurs encore très faibles (0,5 mg/cm²).



Fig. 5 (G × 400).
Zirconium oxydé 100 mn à 850°C.
$p_{O_2} = 2.10^{-3}$ mm de mercure.

Fig. 6 (G × 200).
Zirconium présentant des alignements de précipités de $ZrFe_2$.



Fig. 7 (G × 200).
Zirconium oxydé 40 mn à 800°C.
$p_{O_2} = 6.10^{-3}$ mm de mercure.

Fig. 8 (G × 710).
Zirconium pur de « zone fondue » oxydé 2 h à 800°C.
$p_{O_2} = 99.10^{-3}$ mm de mercure.

L'oxydation préférentielle de type II est, dans certains cas, due partiellement à la présence de fer. Dans le métal Van Arkel, le fer présent a une concentration supérieure à sa limite de solubilité dans le zirconium α

peut coalescer sous forme de $ZrFe_2$. Par passage lent $\beta \rightarrow \alpha$ selon la méthode de Langeron et Lehr [6] nous avons obtenu des alignements de précipités de $ZrFe_2$ (*fig.* 6). De tels alignements favorisent l'oxydation préférentielle du type II (*fig.* 7).

Toutefois, si dans ce cas le fer joue un rôle, il n'est pas indispensable. En effet, sur du métal pur de zone fondue, le phénomène peut être également observé (*fig.* 8).

Il semble donc possible d'admettre que si l'apport d'oxygène s'effectue très lentement, ce gaz diffuse de préférence dans les joints de grain du métal qui se saturent en premier, la concentration pouvant atteindre comme on le sait jusqu'à 29 % en atomes d'oxygène dans le métal.

Cette saturation préférentielle au voisinage des joints se traduit par les croissances d'oxyde de type II qui gagnent ensuite la totalité des grains du métal. La progression doit s'effectuer de préférence le long des plans d'indices simples du métal, ce qui donne à 850°C l'aspect en aiguilles à l'aplomb des intersections de ces plans avec la surface.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) Ce métal, préparé au Laboratoire de Vitry, nous avait été procuré par MM. Langeron et Lehr.

(2) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4665.

(3) SARKISOV, CHEBOTAREV et NEVZOROVA, *Zver'kov Soviet Journal of Atomic Energy*, 5, n° 5, 1958.

(4) KOROBKOV, IGNATOV et YEVSTYUKHIN YEMELYANOV, *Proc. 2e U. N. International Conf. Peaceful uses of Atomic Energy*, Genève, 1958.

(5) E. A. GULBRANSEN et K. F. ANDREW, *Trans. A. I. M. E.*, 1957, p. 394.

(6) J. LANGERON et P. LEHR, *Rev. franç. Métal.*, 1958, p. 901.

(*École Nationale Supérieure de Chimie de Paris,*
11, *rue Pierre-Curie*, 5e,
et *Faculté des Sciences de Reims*.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de l'état de division sur le polymorphisme de l'uranium.* Note (*) de MM. **Pierre Grégoire**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les transformations $\alpha \rightleftharpoons \beta$ et $\beta \rightleftharpoons \gamma$ se produisent dans l'uranium pulvérulent à des températures différentes de celles observées dans le métal massif. Ces températures varient avec le degré de frittage et rejoignent rapidement les températures de changement de phase de l'uranium massif.

Lors de l'étude de la réaction de formation du monocarbure d'uranium dans un mélange équiatomique de poudres d'uranium et de graphite, agglomérées par compression à froid, nous avions mis en évidence [1], par dilatométrie, l'anisotropie des variations de dimensions de l'échantillon et relié celle-ci à la présence du graphite. Cette réaction se produisait au cours du chauffage d'un cycle thermique à vitesse constante (100 ou 200°/h) jusqu'à 1050°. Cette technique révélait en outre, au chauffage, des anomalies de très faible amplitude ($\Delta l/l < 10^{-4}$) visibles systématiquement à 695, 730 et 775°, dont l'étude fait l'objet de la présente Note.

L'analyse thermique différentielle (A. T. D.) sous vide ($p < 10^{-5}$ torr) conduite soit dans un appareil construit par nos soins, soit dans le dilatomètre en même temps que l'enregistrement photographique de la dilatation, fait apparaître dans le mélange uranium-graphite au cours du chauffage (100 ou 200°/h) :

1° Une évolution exothermique importante due à la réaction $U + C \rightarrow UC$. Celle-ci devient notable à 700° et se termine vers 1050° comme le confirment

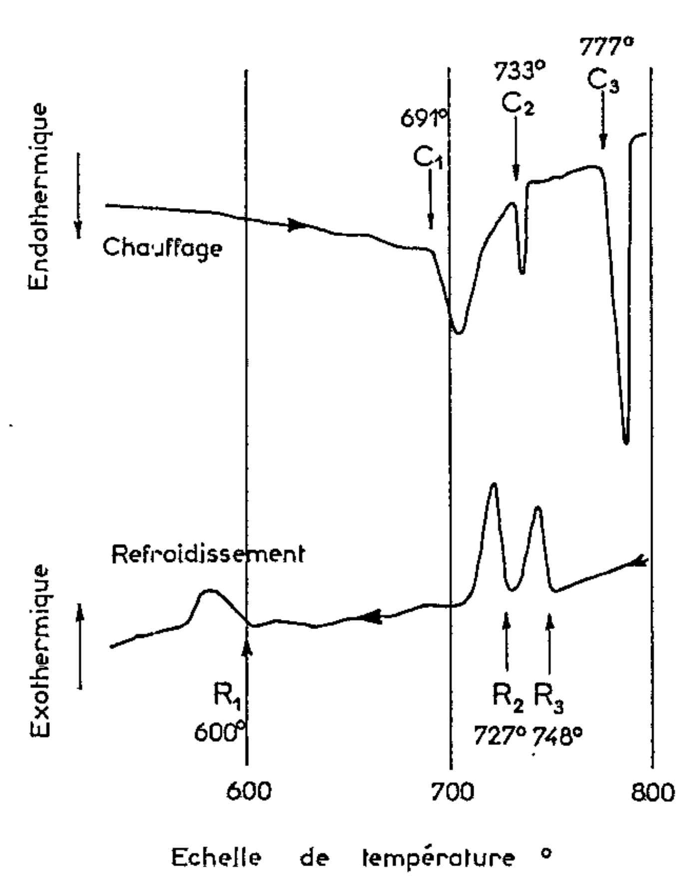


Fig. 1. — Enregistrement d'A. T. D., à la vitesse de 100°/h, obtenu avec le mélange stœchiométrique de poudre d'uranium et de graphite, montrant les trois phénomènes réversibles (C_1, R_1), (C_2, R_2) et (C_3, R_3).

nos analyses chimiques conduites selon la méthode volumétrique décrite par Baudin et coll. ([2]).

2° Trois phénomènes endothermiques C_1, C_2 et C_3, intenses et brefs à 695, 730 et 775°, coïncidant parfaitement avec les anomalies observées en dilatométrie.

Nous avons étudié par l'A. T. D. la réversibilité de C_1, C_2 et C_3. Un cycle thermique à vitesse constante (100°/h) et dont la température maximale est limitée à 800° met en évidence au refroidissement trois phénomènes exothermiques R_3, R_2 et R_1 à 748, 727 et 600° (*fig.* 1). Tous les chauffages et refroidissements effectués dans des intervalles de

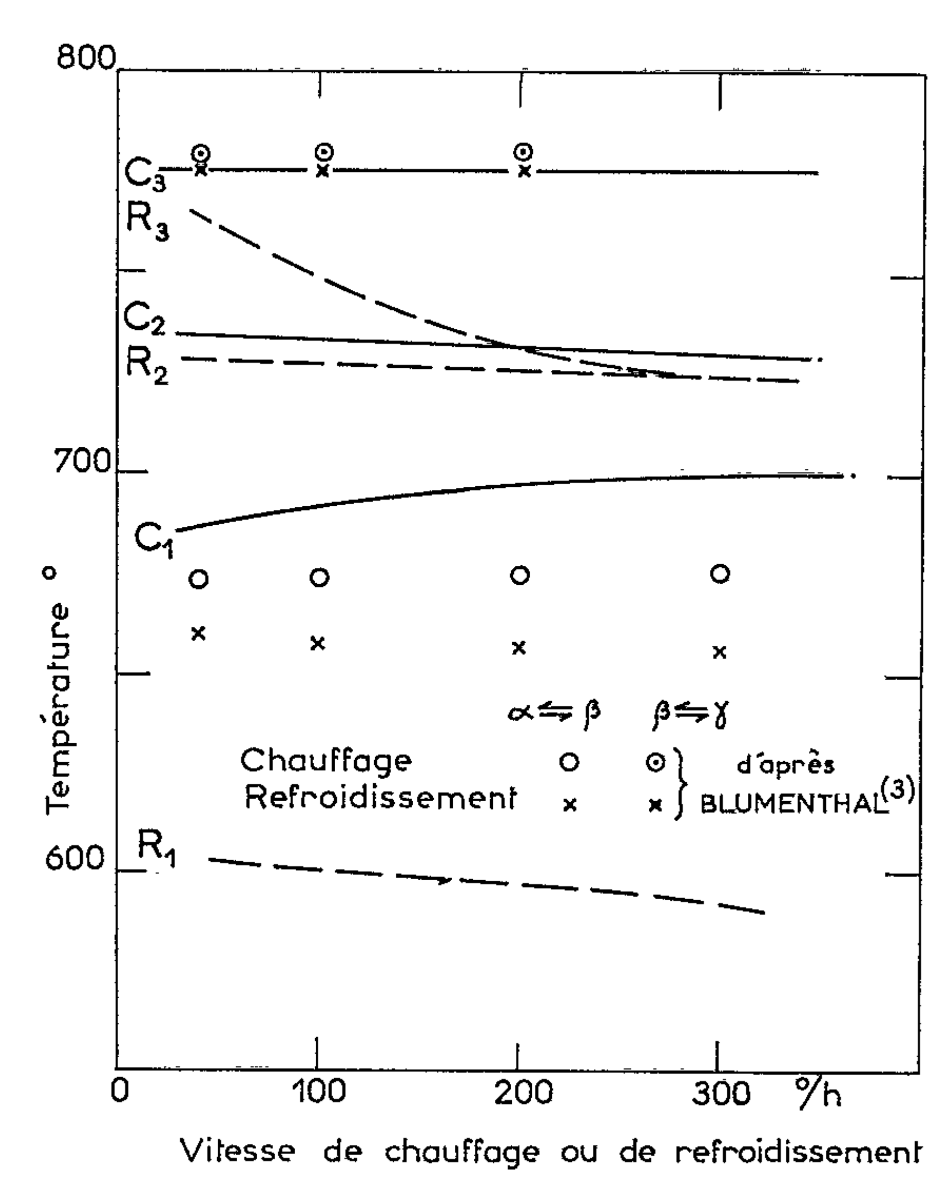


Fig. 2. — Variations des températures des phénomènes (C_1, R_1), (C_2, R_2) et (C_3, R_3) avec la vitesse de chauffage ou de refroidissement.

température contenant ou ne contenant pas C_1, C_2 ou C_3 et R_1, R_2 ou R_3, montrent que R_1, R_2 et R_3 correspondent respectivement à C_1, C_2 et C_3.

Comme le montre la figure 2, l'hystérésis des phénomènes (C_1, R_1) et (C_3, R_3) diminue avec la vitesse du cycle. Le phénomène (C_2, R_2) n'en présente pas quelle que soit cette vitesse.

L'A. T. D. seule et la combinaison dilatométrie-A. T. D. appliquées dans les mêmes conditions expérimentales à des agglomérés de poudre d'uranium seul, révèlent, au premier chauffage, les mêmes phénomènes endothermiques C_1, C_2 et C_3 à 695, 730 et 775°. Mais dès que la température dépasse 780° (température supérieure à celle de C_3), l'échantillon subit un frittage important particulièrement visible en dilatométrie. Au cours

du refroidissement ultérieur, les températures de R_3 et R_1 croissent rapidement (*fig.* 3) avec la durée du séjour au-dessus de C_3 et tendent à rejoindre les températures des transformations allotropiques $\gamma \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$

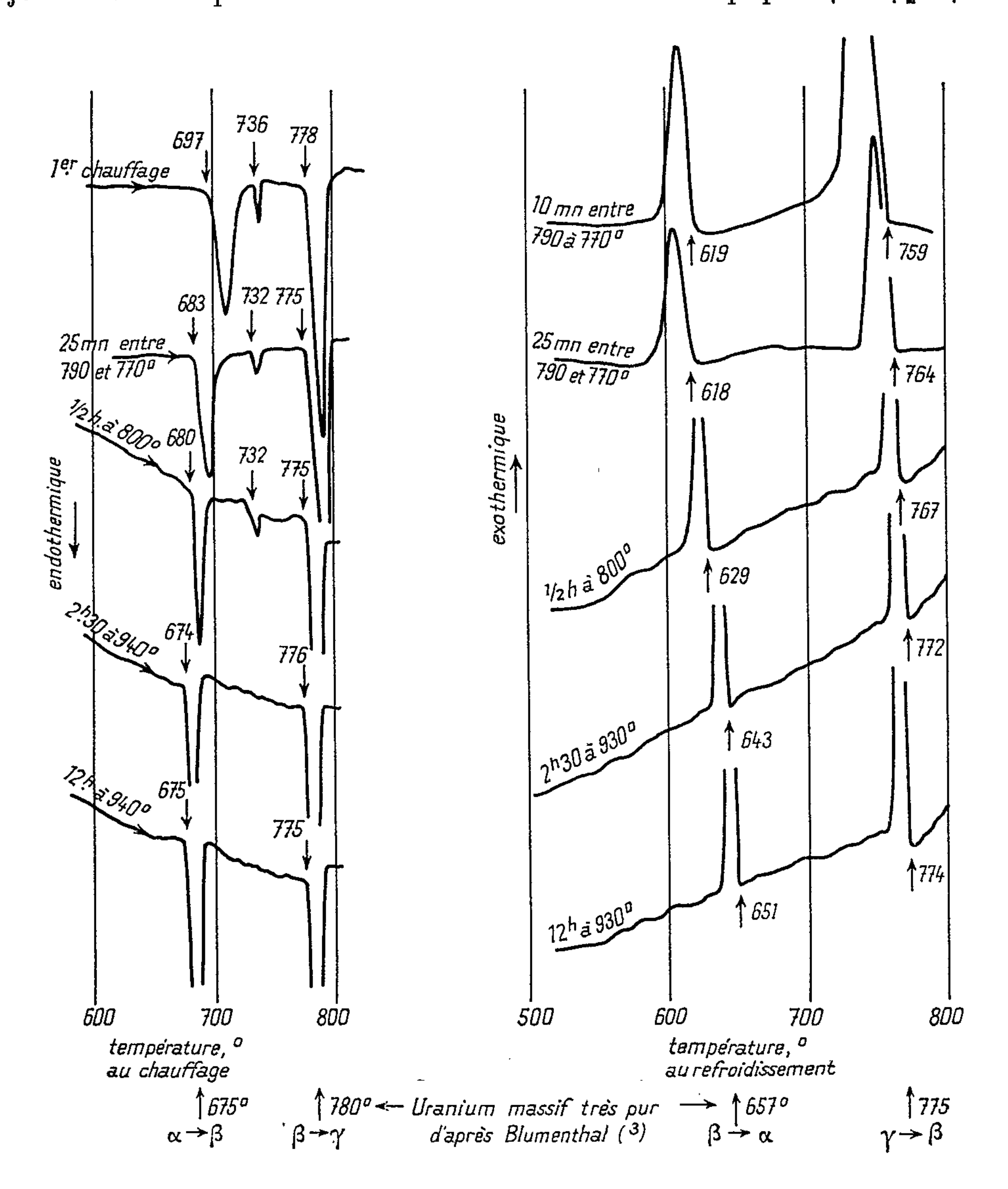


Fig. 3. — Influence du degré de frittage sur les températures des transformations allotropiques de l'uranium en poudre : on a rapproché divers enregistrements d'A. T. D., à la vitesse de 200°/h, en indiquant pour chacun d'eux le traitement thermique de frittage ayant précédé l'essai.

En bas, sont portées les valeurs trouvées par Blumenthal ([3]) sur de l'uranium massif de haute pureté, à la vitesse de 200°/h.

observables sur l'uranium massif ([3]). De même au cours d'un chauffage ultérieur, C_1 rejoint progressivement le point de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ de l'uranium massif. Par contre, quelle que soit la durée du séjour au-dessus

de 780°, C_3 apparaît à 775° [température de transformation $\beta \rightarrow \gamma$ ([3]) dans l'uranium massif].

D'un cycle thermique à l'autre, le phénomène (C_2, R_2) disparaît progressivement et « sur place »; sa nature fait l'objet d'une étude en cours.

En conclusion :

1° Les phénomènes réversibles (C_1, R_1), (C_2, R_2) et (C_3, R_3), indécelables dans le graphite et dans le monocarbure sont donc liés à l'uranium.

2° (C_1, R_1) et (C_3, R_3) sont les transformations allotropiques $\alpha \rightleftharpoons \beta$ et $\beta \rightleftharpoons \gamma$. Les évolutions $\alpha \rightleftharpoons \beta$ et $\gamma \rightarrow \beta$ se produisent dans l'uranium finement divisé à des températures différentes de celles observées dans le métal massif alors qu'il y a coïncidence pour $\beta \rightarrow \gamma$.

Nous pensons que ces écarts sont dus à l'état de division du métal pulvérulent. En effet, une énergie de surface plus importante peut modifier les températures de changements de phase comme l'ont montré, sur le cobalt polycristallin, Owen et Madoc-Jones ([4]), en mettant en évidence l'influence de la dimension du grain sur les domaines de température où les variétés allotropiques hexagonale et cubique à faces centrées sont stables. Dans l'uranium pur aggloméré, cette énergie diminue au cours du frittage, ce qui provoque le retour aux températures observées dans le métal massif. Par contre, dans le mélange aggloméré, les particules d'uranium dispersées dans la matrice de graphite ne peuvent pas fritter. L'état de division du métal subsiste et les températures observées restent fixes. Toutefois l'intensité des phénomènes précédents diminue du fait de la disparition progressive de l'uranium engagé dans la réaction $U + C \rightarrow UC$.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

([1]) P. GRÉGOIRE, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 125.

([2]) G. BAUDIN, J. BESSON, P. BLUM et J. CHEVALLIER, *Rapport C. E. A.*, C. E. N. G., Section Métallurgie, Met-11/63

([3]) B. BLUMENTHAL, *J. Nucl. Mat.*, 2, n° 1, 1960, p. 23.

([4]) E. A. OWEN et D. MADOC-JONES, *Proc. Phys. Soc.*, 67, n° 6 B, 1954, p. 456.

(*Centre de Recherches de Physique des Métaux de l'École Centrale des Arts et Manufactures.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Métallation de quelques polymères vinyliques à hétérocycles.* Note (*) de MM. **Gilbert Goutière, Jean-Baptiste Léonetti** et **Jean Golé**, présentée par M. Georges Champetier.

Le poly-2-vinylfuranne, la poly-4-vinylpyridine et certains de ses copolymères sont traités par des métaux alcalins ou du naphtalène-sodium en solution dans le tétrahydrofuranne. On obtient des polymères polymétallés. Le degré de métallation est assez faible pour le polyvinylfuranne, plus élevé pour la polyvinylpyridine. Le traitement par l'eau des composés obtenus ne restitue pas le polymère initial, mais conduit à des polymères réticulés; on s'est efforcé d'expliquer cette réticulation. De plus, la polyvinylpyridine métallée peut amorcer la polymérisation du méthacrylate de méthyle qu'elle fixe par greffage.

Certains auteurs affirment que la pyridine donne avec le sodium en milieu tétrahydrofuranne (THF) un complexe d'addition capable d'amorcer la polymérisation du styrène par voie anionique ([1]). On sait aussi que le furanne donne des composés de substitution avec les métaux alcalins. Nous avons envisagé de préparer des polymères vinyliques comportant comme substituants des restes furyle ou pyridyle. Nous avions en vue d'étudier, d'une part leur capacité de fixation d'un métal alcalin donnant un polymère polycarbanionique et, d'autre part, la possibilité, pour ce dernier, de promouvoir de nouvelles chaînes conduisant ainsi à des polymères greffés par voie anionique.

1. *Étude du poly-2-vinylfuranne.* — Le 2-vinylfuranne a été préparé à partir de l'acide malonique par condensation de celui-ci avec le fural. L'acide furylacrylique ainsi formé est ensuite décarboxylé par chauffage en présence de quinoléine ([2]).

Le monomère obtenu peut-être polymérisé par voie anionique ou radicalaire. Par voie anionique, le monomère en solution dans le THF est traité par le sodium. Il se forme aussitôt un composé rouge orangé assez peu soluble et la polymérisation se poursuit à la température ambiante. Le carbanion libre en fin de chaîne peut provoquer la polymérisation du méthacrylate de méthyle, ce qui donne un copolymère séquencé. On peut donc penser que cette réaction est du type anionique et qu'elle conduit à des polymères dits « vivants » de Szwarc. On propose comme mécanisme d'initiation la réaction suivante :

$$\text{(furyle)}{-}CH{=}CH_2 + Na \xrightarrow{THF} \text{(furyle)}{-}\overset{\bullet}{\underset{H}{C}}{-}\overset{\ominus}{C}H_2 : Na^{\oplus}$$

Le radical-ion subit ensuite une dimérisation et la polymérisation se poursuit par voie anionique.

Par voie radicalaire le vinylfuranne se polymérise aisément en émulsion sous atmosphère inerte; les masses molaires obtenues sont de l'ordre

de 100 000. Le poly-2-vinylfuranne ainsi préparé, en solution dans le THF, a été traité par plusieurs agents alcalins de métallation : sodium métallique, alliage eutectique sodium-potassium, complexe naphtalène-sodium; dans tous les cas la solution devient extrêmement visqueuse, puis finit par se gélifier en une masse brunâtre. La destruction par l'eau de ce complexe métallique ne restitue pas le composé initial. On obtient, en effet, un gel qui indique une réticulation du produit. La phase soluble restante contient du polymère identique au polymère initial. La proportion du gel par rapport au sol est d'environ 10 %.

Pour déterminer la cause de cette réticulation, nous avons préparé l'éthyl-2-furanne. Celui-ci a été métallé dans les mêmes conditions que le polymère, puis traité par l'eau. On obtient des oligomères de l'éthylfuranne. La masse moyenne, mesurée par cryoscopie dans le camphre, est comprise entre 900 et 1300 selon le temps de contact avec l'agent alcalin (de 36 h à 10 jours). Ceci correspond à des degrés de polymérisation compris entre 9 et 13. De plus, la fixation de sodium sur le produit est faible : de l'ordre de 5 à 10 %. On récupère une quantité d'éthylfuranne n'ayant pas réagi, de 90 à 95 %. Les résultats corroborent ceux de Normant et Angelo (") concernant l'action du naphtalène-sodium sur le furanne. Dans le même ordre d'idées, nous avons traité le dérivé sodé par de l'anhydride carbonique. Après acidification, le produit carboxylé obtenu perd CO_2 et régénère un oligomère analogue à celui obtenu par action de l'eau.

En conclusion, les métaux alcalins réagissent sur le noyau furyle en milieu THF en donnant des oligomères de 9 à 13 noyaux furyle. Lorsque cette action se fait sur le polyvinylfuranne, il se produit une réticulation partielle qui a été mise en évidence expérimentalement. Le faible degré de fixation de l'élément alcalin et le caractère gélifié du polymère sodé ne nous ont pas permis d'envisager l'utilisation de celui-ci comme initiateur de greffes anioniques.

2. *Poly-4-vinylpyridine.* — La poly-4-vinylpyridine est polymérisable de diverses façons, mais les polymères obtenus ne sont pas très solubles dans le THF. Aussi, nous avons de préférence préparé des copolymères styrène-4-vinylpyridine qui sont bien solubles dans ce solvant. Cette solution est mise en présence de naphtalène-sodium; on observe alors une augmentation importante de la viscosité. La solution est traitée par de l'eau; on constate la formation d'un gel. La proportion de celui-ci par rapport à la partie soluble est de 10 à 15 % et elle augmente avec le temps de contact du polymère avec l'agent de métallation. Par ailleurs, nous avons atteint un taux de sodation de l'ordre de 60 %.

Pour expliquer cette réticulation, nous avons de même préparé et sodé l'éthyl-4-pyridine. Il y a formation d'un composé brun soluble dans le THF. Après destruction par l'eau, on obtient un dimère de l'éthyl-4-pyridine. D'ailleurs, certains auteurs ont déjà signalé la formation de dipyridyle par action du sodium dans les conditions analogues en milieu

éthéré sur la pyridine elle-même. La quantité de dimère obtenu croît en même temps que le temps de contact.

Donc, comme dans le cas du polyvinylfuranne la poly-4-vinylpyridine se réticule sous l'influence du sodium par l'intermédiaire des noyaux pyridyle. On peut se demander si cette polyvinylpyridine-sodium ne peut initier d'autres chaînes; on obtiendrait ainsi des copolymères greffés par une méthode analogue à celle que nous avons employée avec le vinyl-naphtalène (7) et le vinylfluorène (8). Les copolymères styrène-4-vinyl-pyridine sont sodés sous l'influence du naphtalène-sodium. On s'arrête à un faible degré de conversion pour être certain qu'il ne reste pas de naphtalène-sodium. On ajoute alors du méthacrylate de méthyle. La polymérisation est quantitative en quelques instants, après destruction du carbanion on recueille une partie insoluble et une partie soluble; celle-ci est précipitée dans l'hexane.

Est-ce que la nouvelle chaîne de polyméthacrylate de méthyle est fixée sur le squelette initial de polyvinylpyridine, ou bien est-ce qu'il y a eu transfert d'électron de la pyridine vers le méthacrylate de méthyle avec formation d'une nouvelle chaîne de polymère indépendante ? La réponse nous a été fournie par la considération des masses molaires. Si la polymérisation avait eu lieu par transfert, le polyméthacrylate de méthyle aurait eu une masse de 2 500; or, les masses moléculaires mesurées sont supérieures à 50 000. Il y a donc greffage des chaînes de méthacrylate de méthyle sur le polymère tronc de polyvinyl-4-pyridine.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) KAWAZURA, KUWATA et HIROTA, *J. Chem. Soc. Japan*, 82, 1961, p. 1718.
(2) SIMEK et HANUS, *Chem. Zvesti*, 13, 1959, p. 108.
(3) SIMEK et HANUS, *Chem. Zvesti*, 14, 1960, p. 124.
(4) RIGOUVO et PANAIOTOV, *Zvest. Khim. Inst. Bulg. Acad.*, 5, 1957, p. 433-451.
(5) KOTON, *J. Polym. Sc.*, 30, 1958, p. 331.
(6) NORMANT et ANGELO, *Bull. Soc. Chim.*, 10, 1961, p. 1988.
(7) GOLÉ, GOUTIÈRE et REMPP, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1067.
(8) GOUTIÈRE et GOLÉ, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 674.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire de l'Institut National des Sciences appliquées,* 20, *avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Les bandes d'énergie et la structure électronique de la polyglycine.* Note (*) de M. **Bernard Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

Des études récentes de notre laboratoire, effectuées avec différentes approximations de la méthode du champ moléculaire self-consistant [(1) à (4)], ont permis d'évaluer la position théorique des bandes d'énergie éventuelles dans les protéines. Le modèle adopté dans ces calculs, inspiré de celui de Évans et Gergely (5), consiste à considérer les liaisons peptidiques comme des entités résonnantes, isolées les unes des autres le long de la même chaîne principale par les carbones saturés intermédiaires. La conjugaison électronique à l'échelle macromoléculaire est alors due aux liaisons hydrogène susceptibles de se former entre les groupements peptidiques.

Au point de vue de telles recherches le cas de la polyglycine est particulier. En effet, la présence de deux hydrogènes sur le carbone α de la glycine (I) permet de considérer cet acide aminé comme un système π, l'hyperconjugaison du groupe CH_2 servant de pont entre les électrons mobiles des fonctions amine et carboxyle.

Une chaîne polypeptidique, formée par la polymérisation de plusieurs unités de (I) peut donc également être traitée comme un système π unique, et il en est de même naturellement, pour un ensemble de telles chaînes réunies par des liaisons hydrogène. Dans ces conditions la polyglycine constitue donc le cas le plus favorable pour la manifestation (et l'évaluation) des bandes d'énergie éventuelles.

Le tableau représente les résultats des calculs, effectués par la méthode des orbitales moléculaires dans l'approximation de Hückel avec nos paramètres usuels (4), sur les énergies des orbitales moléculaires dans (I), la glycylglycine (II), la diglycylglycine (III), la triglycylglycine (IV) et les fragments (V), (VI) et (VII). Dans ces derniers fragments, la liaison hydrogène a été introduite dans les calculs selon le procédé indiqué récemment par A. Pullman (6).

A partir de ces résultats il est facile d'extrapoler au cas d'un polymère infini. En particulier, on peut évaluer à envion $0{,}74\,\beta + 1{,}37\,\beta = 2{,}11\,\beta$ la largeur de la bande interdite entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction. En utilisant pour β la valeur de 3,26 eV, la plus appropriée pour l'étude des états spectroscopiques des hétérocomposés calculés avec nos paramètres habituels (7), on obtient pour cette largeur 6,9 eV, résultat très proche de celui obtenu pour le même type de transition dans les références (1) à (4) et (8).

Par conséquent, même dans l'approximation d'un système π unique, une protéine correspondant au modèle adopté ne saurait manifester de semi-conductivité électronique intrinsèque appréciable. Toutefois, il est

TABLEAU I.

Énergies des orbitales moléculaires.

	(I).	(II).	(III).	(IV).	(V).	(VI).	(VII).
Orbitales libres....	−2,402	−2,461 −2,361	−2,484 −2,414 −2,344	−2,494 −2,446 −2,385 −2,335	−2,470 −2,456 −2,361 −2,358	−2,471 −2,465 −2,456 −2,361 −2,359 −2,358	−2,497 −2,477 −2,419 −2,410 −2,345 −2,340
	–	–	–	–	−1,846	−1,853 −1,838	−1,853 −1,839
	−1,470	−1,533 −1,440	−1,560 −1,485 −1,430	−1,573 −1,517 −1,460 −1,426	−1,538 −1,457 −1,440 −1,401	−1,539 −1,505 −1,494 −1,440 −1,409 −1,396	−1,567 −1,506 −1,487 −1,445 −1,431 −1,378
Orbitales occupées.	0,839	0,838 0,887	0,838 0,879 0,894	0,838 0,875 0,887 0,897	0,754 0,837 0,840 0,913	0,754 0,778 0,838 0,840 0,843 0,913	0,746 0,765 0,838 0,840 0,899 0,924
	1,806	1,803	1,803	1,803	1,801 1,804	1,801 1,802 1,804	1,800 1,804
	2,115	2,027 2,125	1,986 2,072 2,128	1,969 2,028 2,094 2,131	2,022 2,054 2,109 2,125	2,022 2,047 2,054 2,109 2,112 2,125	1,975 2,026 2,062 2,088 2,107 2,129
	3,112	2,987 3,128	2,944 3,042 3,130	2,925 2,997 3,066 3,130	2,975 3,062 3,123 3,148	2,975 3,056 3,062 3,123 3,138 3,148	2,933 3,025 3,039 3,106 3,124 3,161

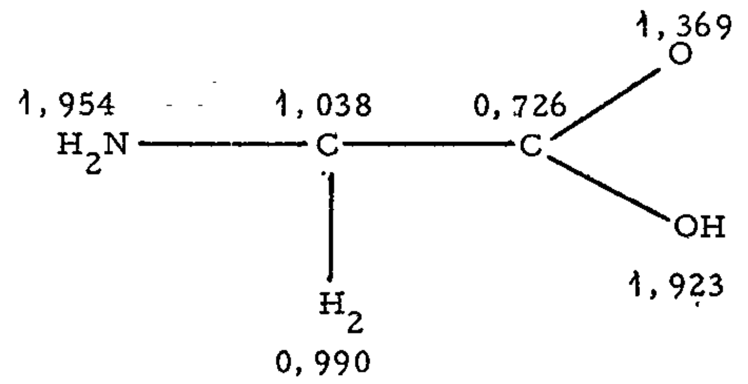


Fig. 1. — Distribution des électrons π dans la glycine.

évident que le modèle envisagé est un modèle idéal ne tenant en particulier aucun compte des effets de conformation ou des perturbations locales du réseau.

Un autre aspect intéressant de cette étude est de fournir une image de la distribution des électrons π dans la glycine (*fig.* 1) qui complète notre étude

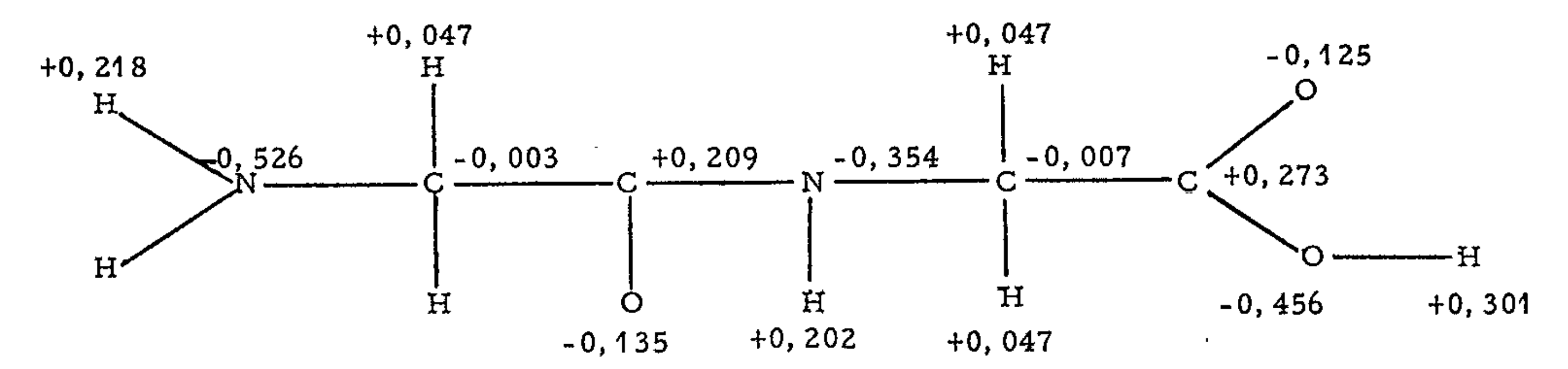


Fig. 2 *a*. — Charges nettes du système σ de la glycylglycine.

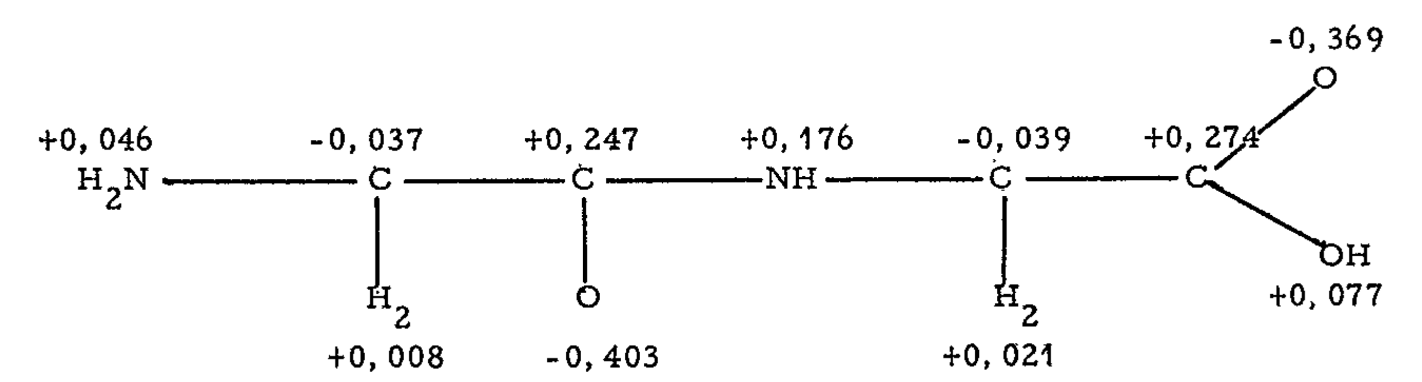


Fig. 2 *b*. — Charges nettes du système π de la glycylglycine.

récente sur la distribution des électrons σ dans cette molécule [9]. On peut naturellement étendre une telle double représentation aux polypeptides. La figure 2 représente à titre d'exemple la glycylglycine en tant que système σ (*fig.* 2 *a*) et en tant que sytème π (*fig.* 2 *b*).

$$
\begin{array}{c}
H_2N-CH_2-\underset{\substack{\| \\ O \\ \vdots \\ H \\ |}}{C}-NH-CH_2-COOH \\
HOOC-CH_2-N-CO-CH_2-NH_2
\end{array}
$$

(V)

$$
\begin{array}{c}
H_2N-CH_2-\underset{\substack{\| \\ O \\ \vdots \\ H \\ |}}{C}-NH-CH_2-COOH \\
HOOC-CH_2-N-\underset{\substack{\| \\ O \\ \vdots \\ H \\ |}}{C}-CH_2-NH_2 \\
H_2N-CH_2-CO-N-CH_2-COOH
\end{array}
$$

(VI)

```
H₂N—CH₂—C—NH—CH₂—C—NH—CH₂—COOH
        ||         ||
        O          O
        ⋮          ⋮
        H          H
        |          |
HOOC—CH₂—N—CO—CH₂—N—CO—CH₂—COOH
```

(VII)

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) M. SUARD, G. BERTHIER et B. PULLMAN, *Biochim. Biophys. Acta*, 52, 1961, p. 254.

(2) M. SUARD, *Biochim. Biophys. Acta*, 59, 1962, p. 227; 64, 1962, p. 400.

(3) A. PULLMAN, *International Symposium on the Quantum Theory of Polypeptides and Polynucleotides*, Stanford, March 1963 (*Biopolymers*, sous presse).

(4) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Quantum Biochemistry*, Wiley's Interscience Division, New-York, 1963.

(5) M. G. EVANS et J. GERGELY, *Biochim. Biophys. Acta*, 3, 1949, p. 188.

(6) A. PULLMAN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5435.

(7) I. ISENBERG et A. SZENT-GYORGYI, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 45, 1959, p. 519.

(8) Des résultats se rapprochant des nôtres ont été obtenus par certains chercheurs japonais : R. ITOH, *Ann. Rep. Res. Group. Biophys. Japan*, 1, 1961, p. 11; S. YOMOSA, *ibid.*, 2, 1962, p. 1. En revanche, les résultats peu vraisemblables obtenus par J. LADIK, *Acta Phys. Acad. Sc. Hungaricæ*, 15, 1963, p. 287 sont dus à un choix erroné des paramètres pour la liaison hydrogène.

(9) G. DEL RE, B. PULLMAN et T. YONEZAWA, *Biochim. Biophys. Acta*, 75, 1963, p. 153.

(10) En plus des fonds nationaux, ce travail a bénéficié de la subvention CY-3073 du U. S. Public Health Service (National Cancer Institute).

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude de la nature de l'eau dans les composés du type* m-CaO, n-Al_2O_3, p-H_2O. Note (*) de M. **Pierre Barret** et M[lle] **Marie-Hélène Grange**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous proposons, pour représenter les aluminates de calcium hydratés apparaissant lors de la prise des ciments des formules susceptibles de traduire les résultats expérimentaux relatifs à la nature de l'eau dans les édifices cristallins de ces corps.

Notre étude est limitée aux composés du type m-CaO, n-Al_2O_3, p-H_2O apparaissant lors de la prise des ciments et représentés habituellement à l'aide de formules dualistiques telles que :

— aluminate monocalcique : CaO, Al_2O_3, $10H_2O$;
— aluminate dicalcique : 2CaO, Al_2O_3, $8H_2O$;
— aluminate tricalcique : 3CaO, Al_2O_3, $6H_2O$;
— aluminate tétracalcique : 4CaO, Al_2O_3, $13H_2O$.

A la suite des études thermogravimétriques, cinétiques et radiocristallographiques que nous avons effectuées avec F. Lavanant [1] sur les degrés d'hydratation successifs de ces corps et en tenant compte des résultats obtenus à l'aide de diverses méthodes par d'autres auteurs, nous nous proposons d'attribuer à ces composés des formules donnant une représentation plus complète de leurs propriétés.

Pour établir ces formules, nous avons adopté une notation dérivant de celle qui fut proposée par G. Carpeni [2] et d'autres auteurs [3]. Il ne s'agit pas de représenter la structure cristalline proprement dite, mais de faire ressortir autant que possible les modes de liaison et la nature des enchaînements qui doivent s'établir entre les différentes particules constituant l'édifice cristallin et l'eau. Dans ce dessein, nous écrivons entre crochets la partie de l'édifice dans lequel l'eau est chimiquement engagée, c'est-à-dire qui ne peut être déshydratée à la température ambiante même sous un vide poussé et qui, à plus haute température peut être le siège d'une transformation généralement irréversible. A l'extérieur des crochets, nous plaçons les molécules d'eau d'hydratation réversible dans l'ordre de leur stabilité décroissante, ainsi que les molécules d'eau de nature zéolitique et d'adsorption dont le départ n'entraîne pas une transformation cristallographique de la phase solide, ce que nous indiquons par un astérisque.

D'après les différentes théories émises, la structure des aluminates de calcium hydraté résulterait de la combinaison d'alumine Al $(OH)_3$ et de chaux Ca $(OH)_2$ selon différents modes qu'on peut résumer ainsi :

1° Couches d'alumine et de chaux séparées par des couches d'eau dite zéolitique suivant la formule générale : m-Ca $(OH)_2$, $2n$-Al $(OH)_3$, p-H_2O [4].

2° Arrangement d'ions $Ca^{2+}Al^{3+}$ et OH^- avec éventuellement des molécules d'eau reliant les couches (liaisons hydrogène) [5].

3° Existence d'ions complexes : $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Al(OH)_4]^-$ avec pour l'aluminium, une coordinence 6 ou 4 d'origine cristallographique. Dans l'alu-

minate tricalcique cubique, les ions complexes octaédriques $[Al(OH)_6]^{3-}$ seraient reliés par des ions Ca^{2+} en positions de coordination 8 ([6]). Dans les composés hexagonaux, pourraient exister simultanément des ions complexes $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Al(OH)_4]^-$, des groupements neutres $Al(OH)_3$, des ions $(OH)^-$ et des ions Ca^{2+}, ainsi que des molécules d'eau liées à la structure par liaisons ion-dipôle, par liaisons hydrogène et également de l'eau zéolitique ([7]).

En résumé, il semble que ces différentes éventualités peuvent s'harmoniser en attribuant un caractère ionique partiel aux liaisons susceptibles de s'établir entre l'aluminium et les groupes OH. Ces différents cas limites peuvent se résumer à l'aide des schémas suivants en raisonnant sur une seule valence :

$>Al^+ \; \begin{matrix} OH^- \\ HO^- \end{matrix} \; Ca^+—$	$>Al \begin{matrix} /OH \\ HO^- \end{matrix} \; Ca^+—$	$\left[>Al \begin{matrix} /OH \\ \backslash OH \end{matrix}\right]^- Ca^+—$	$>AlO^- \;\; H_2O \;\; Ca^+—$
Liaison ionique	Covalence	Covalence de coordination	Pont oxydique, eau moléculaire, liaison ion-dipôle

En utilisant ces données, nous pouvons représenter les différents aluminates étudiés par des formules qui s'harmonisent convenablement avec nos résultats expérimentaux et avec ceux d'autres auteurs :

Aluminate monocalcique. — Les résultats expérimentaux laissent subsister un doute sur le nombre de molécules d'eau effectivement combinées sous forme d'hydroxyles. Au-dessous de 2,7 mol d'eau, la bande de déformation de l'eau est encore fort appréciable ([8]). Il ne semble pas cependant que toute l'eau soit sous forme moléculaire et qu'on puisse considérer ce composé comme un métaaluminate de calcium hydraté de formule $[Ca(AlO_2)_2\,4H_2O]\,(6+x)\,H_2O^*$. En effet, d'après les résultats obtenus avec F. Lavanant ([1]) par la méthode au diborane, au-dessous de 3,5 H_2O le rapport H_2/B_2H_6 devient inférieur à 1 ce qui dénote la présence de groupes hydroxyles qui, en raison de l'absence de paliers dans la courbe thermogravimétrique pourraient s'éliminer facilement par déshydratation thermique comme l'indique le schéma suivant respectant la tétracoordinence des atomes Al, rendue probable en raison des deux charges positives du Ca :

$$\left[\begin{matrix} OH \searrow \;\; \swarrow OH \\ Al \\ OH \nearrow \;\; \nwarrow OH \\ OH \searrow \;\; \swarrow OH \\ Al \\ OH \nearrow \;\; \nwarrow OH \end{matrix}\right]^{--} Ca^{++} \rightarrow \left[\begin{matrix} OH \searrow \;\; \swarrow OH \\ Al \\ O \;\;\;\;\; O \\ Al \\ OH \nearrow \;\; \nwarrow OH \end{matrix}\right]^{--} Ca^{++} + 2\,H_2O$$

$$\rightarrow \left[\begin{matrix} /O \searrow \;\; \swarrow \\ Al \\ O \;\;\;\;\; O \\ Al \\ \swarrow \;\; \searrow O / \end{matrix}\right]^{--} Ca^{++} + 2\,H_2O$$

De plus, la déshydratation jusqu'à $4H_2O$ provoque une amorphisation avec une diminution progressive des raies de diffraction des rayons X sans aucun déplacement. Par recombinaison avec la vapeur d'eau, on observe la recristallisation avec réapparition du même spectre (9). Il y aurait donc au moins 6 mol d'eau de nature zéolitique.

Nous représenterons cet aluminate, en raison du doute qui subsiste sur le nombre exact d'hydroxyles, par la formule moyenne

$$[Ca[AlO(OH)_2]_2]\,2H_2O.(6+x)\,H_2O^*.$$

Pour les autres aluminates, le nombre de molécules d'eau chimiquement combinées sous forme d'hydroxyles est beaucoup moins douteux et la correspondance entre la spectrophotométrie infrarouge et nos déterminations thermogravimétriques est satisfaisante. Les mêmes principes d'écriture nous conduiront donc aux formules suivantes :

Aluminate dicalcique : $[Ca_2Al(OH)_6\,Al(OH)_4]\,H_2O^*.2H_2O(H_2O)^*_x$. — Le système $8/6H_2O$ est binaire univariant, alors que le système $6/5H_2O$ bivariant se caractérise par une série d'isostères faisant songer à de l'eau zéolitique. Il en est de même du système $(8+x)/8H_2O$, $0 < x < 1$ (9).

Aluminate tricalcique : $[Ca_3[Al(OH)_6]_2]$, toute l'eau est combinée sous forme d'hydroxyles.

Aluminate tétracalcique : $[Ca_4[Al(OH)_6OH]_2](H_2O)_4.H_2O.H_2O.(H_2O)^*_x$. — Ce dernier corps apparaît comme une forme basique du composé tricalcique. Les systèmes $13/12H_2O$ et $12/11H_2O$ sont binaires univariants (10). Le système $(13+x)/13H_2O$ avec $0 < x \leqslant 1$ donne lieu à des équilibres isostériques (eau adsorbée ou zéolitique). Entre 11 et $7H_2O$ la lenteur des équilibres ne permet pas de conclusion nette.

Ces formules qui résument un grand nombre de faits expérimentaux peuvent être également utiles au cristallographe pour établir la structure cristalline complète de ces corps.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) F. LAVANANT, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Dijon, 1963.
(2) G. CARPENI, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5e série, 16, n° 75, 1949, p. 344.
(3) A. PREISINGER, *Clays and Clay Min. Proc. 6 th nation. Cong.*, Berkeley, 1957; Pergamon Press, 1959.
(4) E. BRANDENBERGER, *Schweiz. Petr. Mitt.*, 13, 1933, p. 569.
(5) E. G. BUTTLER, L. S. DENT et F. W. TAYLOR, *J. Amer. Ceram. Soc.*, mars 1959.
(6) F. P. FLINT, H. F. MC MURDIE et L. S. WELLS, *J. Res. Bur. Stand.*, 26, 1941, p. 13-33.
(7) F. E. JONES, *Symp. Chimie du Ciment*, Washington, 1960.
(8) G. EMSCHWILLER, L. HENRY, R. RABOT et Mlle MOUNIER, *J. Chim. Phys.*, 59, n° 4, 1962, p. 419.
(9) F. LAVANANT, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1397.
(10) F. LAVANANT et P. BARRET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1122.

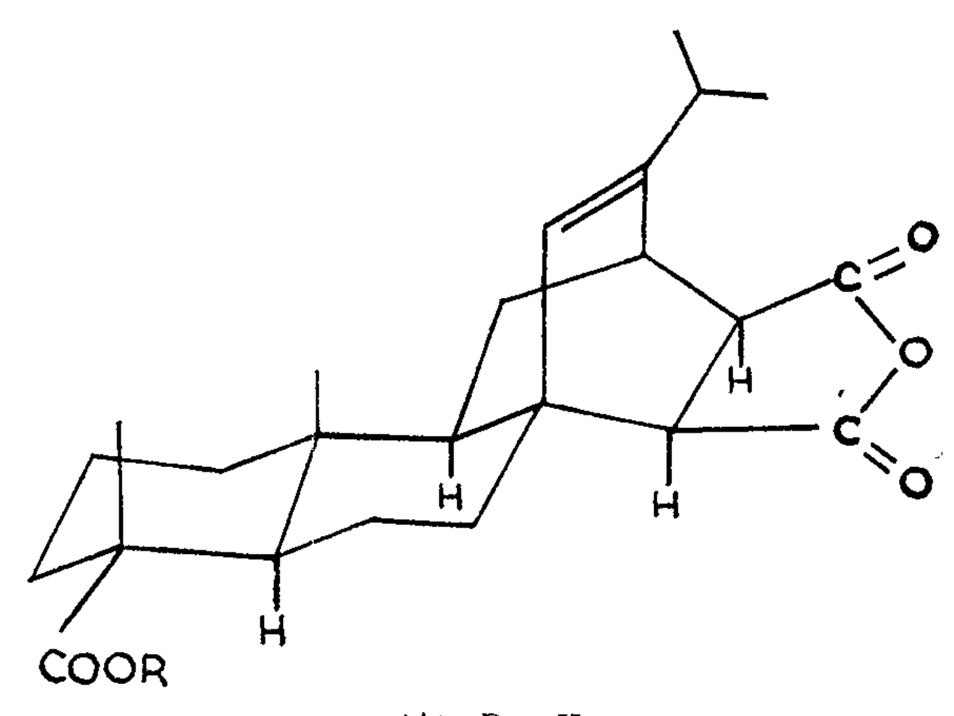
(*Laboratoire de Chimie générale, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'oxydation permanganique de l'acide maléosapiétique.* Note (*) de MM. **Le-Van-Thoi** et **Chu Pham Ngoc-Son**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'action du permanganate de potassium sur l'acide maléosapiétique, $C_{24}H_{32}O_6$, en milieu alcalin, donne un produit unique d'oxydation qui est une γ-lactone éthylénique, $C_{24}H_{32}O_6$, dont les constantes physiques et la structure sont précisées. La γ-lactone saturée, $C_{24}H_{34}O_6$, décrite dans la littérature comme deuxième produit d'oxydation, provient en réalité d'une transposition de l'acide maléosapiétique au cours de la concentration de la liqueur d'oxydation vers pH 6.

L'*acide maléosapiétique* (1) [1] (anciennement acide maléopimarique) est le produit d'addition de l'anhydride maléique sur l'acide sapiétique (anciennement acide lévopimarique).

Son oxydation permanganique, décrite par Arbusov [2], a été étudiée par Ruzicka et Lalande [3], qui ont obtenu, par action d'un équivalent de $KMnO_4$, deux lactones : $C_{24}H_{32}O_6$, F 211-212° et $C_{24}H_{34}O_6$, F 250-252°.



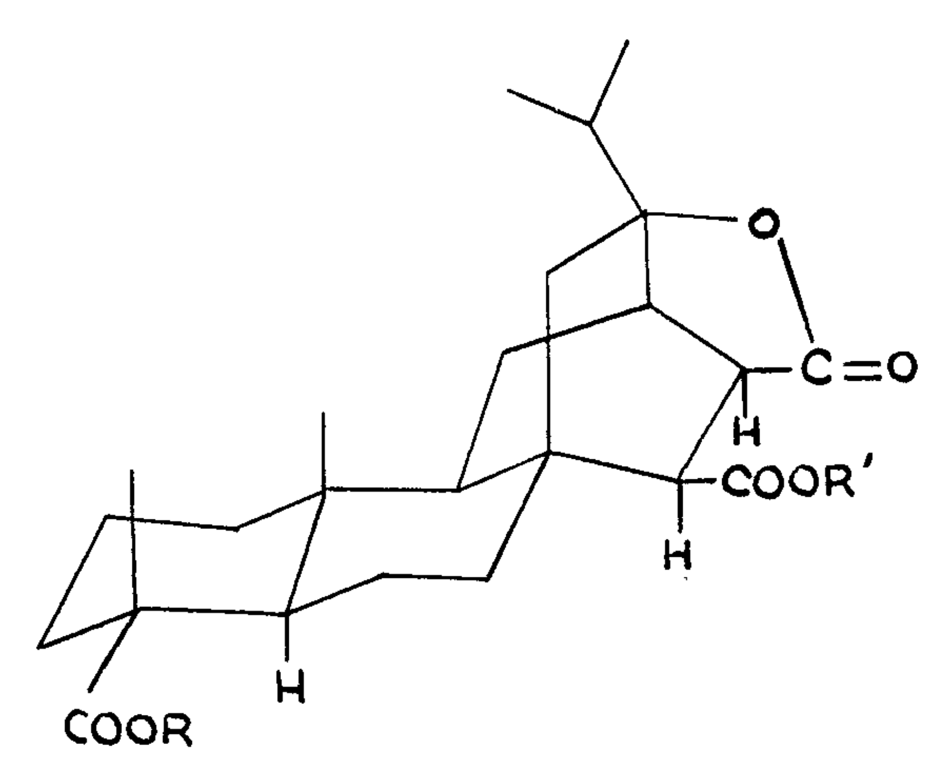
(1) R = H
(2) R = CH_3

(3) R = R′ = H
(4) R = R′ = CH_3
(5) R = CH_3; R′ = H

Tout récemment, Zalkow et coll. ([4]) ont précisé que l'utilisation de 2,1 équivalents de $KMnO_4$ conduit à un excellent rendement (90 %) en γ-*lactone éthylénique* (3), $C_{24}H_{32}O_6$, F 212-214°, $[\alpha]_D$ — 37°,3 (CH_3OH), tandis qu'avec un équivalent de $KMnO_4$, ils ont isolé (Rdt 10 %) une γ-*lactone saturée* (6), $C_{24}H_{34}O_6$, F 252-254°.

Nous avons constaté que, quelle que soit la quantité de $KMnO_4$ utilisée, il se forme un seul produit d'oxydation, F 255-256° (bloc Maquenne), $[\alpha]_D$ — 39°,2 (CH_3OH), identique à la lactone (3). Son *ester diméthylique* (4), $C_{26}H_{36}O_6$, F 180-181° ($C_{26}H_{36}O_6$, calculé %, C 70,24; H 8,16; trouvé %, C 70,08; H 8,53) possède des fréquences caractéristiques dans l'infrarouge, ν_{KBr} 1776, 1742, 1706 et 1667 cm^{-1}, sensiblement identiques à celles de l'ester de Zalkow ([4]); il en est de même pour le spectre R. M. N., qui présente les pics suivants : $0,75.10^{-6}$ (CH_3 en 10), $1,17.10^{-6}$ (CH_3 en 4), $1,83.10^{-6}$ (CH_3 du groupement isopropylidène), $5,08.10^{-6}$ (H en 14). D'autre part, les spectres infrarouges et R. M. N. de notre acide (3) et de notre ester (4) sont identiques à ceux des produits obtenus par Ayer et coll. ([5]). Enfin notons que le point de fusion, F 212-214°, indiqué par Ruzicka ([3]) et Zalkow ([4]) est trop faible pour un diacide, dont le *monoester* (5), obtenu par Ruzicka et Lalande ([3]) par ozonolyse du *maléosapiétate de méthyle* (2), fond à 226-227°.

Quant à la lactone, F 252-254°, elle est identique à la *lactone* (6), $C_{24}H_{34}O_6$, F 317-318°, $[\alpha]_j$ — 11° (alcool absolu), isolée par l'un de nous [([6]), ([7])] par chauffage prolongé du disel-acide de l'acide maléosapiétique (pH 6,2). Cette identité résulte de la comparaison des spectres infrarouges des deux lactones et des spectres infrarouges et R. M. N. de leur *ester diméthylique* (7), $C_{26}H_{38}O_6$, F 218°, $[\alpha]_j$ — 7° ($CHCl_3$), ν_{KBr} 1776, 1739 et 1706 cm^{-1}, spectre R. M. N. : doublet à $1 - 1,11.10^{-6}$, $J \sim 7$ c/s (CH_3 du groupement isopropyle), pics à $0,95.10^{-6}$ (CH_3 en 10), $1,15.10^{-6}$ (CH_3 en 4), $3,62.10^{-6}$ (CH_3 des groupements carbométhoxyle).



(6) R = R' = H
(7) R = R' = CH_3

La lactone (6) n'est pas un produit d'oxydation permanganique de l'acide maléosapiétique. Elle provient de la transposition de ce dernier lors de la concentration de la liqueur d'oxydation ramenée au préalable vers un pH voisin de 6. On évite en effet sa formation, si l'on acidifie directement la liqueur d'oxydation, après séparation de MnO_2.

Mentionnons aussi que la réduction de la lactone (6), ou de son diester (7) par $LiAlH_4$, donne le *tétrol* correspondant (8), $C_{24}H_{42}O_4$, F 232° (bloc Maquenne), ν_{KBr} 3370 cm^{-1} ($C_{24}H_{42}O_4$, calculé %, C 73,09; H 10,65; trouvé %, C 72,81; H 10,69).

OH
CH_2OH
H
CH_2OH
H
H
H
CH_2OH

(8)

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) C'est exprès que nous avons utilisé cette dénomination pour éviter toute confusion, car le terme maléopimarique pourrait faire penser à un dérivé de l'acide pimarique [*voir* par exemple (7)].

(2) B. A. ARBUSOV, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 2, 1932, p. 806.

(3) L. RUZICKA et W. A. LALANDE, Jr., *Helv. Chim. Acta*, 23, 1940, p. 1357.

(4) L. H. ZALKOW, R. A. FORD et J. P. KUTNEY, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 3535.

(5) W. A. AYER, C. E. MC DONALD et J. B. STOTHERS, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 1113.

(6) G. BRUS, LE VAN THOI, H. FRANÇOIS et C. FINES, *Peintures Pigments Vernis*, 28, 1952, p. 865.

(7) LE VAN THOI, *Ann. Fac. Sc. Saigon*, 1962, p. 49.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences, Saigon, Viet Nam.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les alcoyl-6 et dialcoyl-5.6 tétrahydropyrannols-2.* Note (*) de MM. **Jean Colonge, Michel Costantini, Maurice Ducloux** et **Pierre Dufeÿ**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les semicarbazones d'aldéhydes δ-alcools sont obtenus par réduction de nitriles δ-alcools, en présence de semicarbazide; ces semicarbazones conduisent par hydrolyse aux formes tautomères cycliques des aldéhydes δ-alcools, c'est-à-dire à des hydroxy-2 tétrahydropyrannes substitués.

La plupart des dérivés substitués de l'hydroxy-2 tétrahydropyranne préparés jusqu'ici portent un substituant hydrocarboné en position 6; ils ont été obtenus par hydratation des dihydropyrannes correspondants ([1]); en vue de préparer d'autres composés du type (I), pouvant même porter un second substituant en position 5 et répondant par conséquent à la formule (II), ou même seulement un substituant en position 5 et étant du type (III), nous avons utilisé les dérivés cyanoéthylés (IV) des esters d'acides β-cétoniques et ceux (V) des esters maloniques.

Des composés (IV), on passe successivement aux nitriles δ-cétoniques (VI) et aux nitriles δ-alcools secondaires (VII); les composés (V) sont transformés d'abord en esters-acides (VIII), puis en esters-nitriles (IX) et enfin en nitriles δ-alcools primaires (X).

(I) (II) (III)

$$R{-}CO{-}C(R')(COOC_2H_5){-}CH_2{-}CH_2{-}CN \quad \text{(IV)}$$

$$(C_2H_5OCO)_2C(R){-}CH_2{-}CH_2{-}CN \quad \text{(V)}$$

$$R{-}CO{-}CH(R'){-}CH_2{-}CH_2{-}CN \quad \text{(VI)}$$

$$R{-}CHOH{-}CH(R'){-}CH_2{-}CH_2{-}CN \quad \text{(VII)}$$

$$C_2H_5OCO{-}C(R)(COOH){-}CH_2{-}CH_2{-}CN \quad \text{(VIII)}$$

$$C_2H_5OCO{-}CH(R){-}CH_2{-}CH_2{-}CN \quad \text{(IX)}$$

$$HOCH_2{-}CH(R){-}CH_2{-}CH_2{-}CN \quad \text{(X)}$$

$$R{-}CHOH{-}CH(R'){-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2 \quad \text{(XI)}$$

$$HOCH_2{-}CH(R){-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2 \quad \text{(XII)}$$

$$R{-}CHOH{-}CH(R'){-}CH_2{-}CH_2{-}CHO \quad \text{(XIII)}$$

$$HOCH_2{-}CH(R){-}CH_2{-}CH_2{-}CHO \quad \text{(XIV)}$$

(XV)

Les nitriles δ-alcools (VII) et (X) sont hydrogénés catalytiquement, en présence de semicarbazide selon le procédé utilisé par l'un de nous [2] pour la préparation des aryloxypropanals; les semicarbazones (XI) et (XII), non isolées, sont ensuite hydrolysées pour libérer les aldéhydes δ-alcools (XIII) et (XIV) qui se tautomérisent en leurs formes cycliques (I), (II) et (III).

Un cas particulier de (II) est l'hexahydrochromannol-2 (XV), obtenu à partir du dérivé cyanoéthylé de la cyclohexanone.

La tautomérie anneau-chaîne entre (II) et (III) d'une part, et (XIII) et (XIV) d'autre part, est étayée par un certain nombre de réactions dans lesquelles entrent en jeu tantôt les formes linéaires (hydrogénation), tantôt les formes cycliques (action des alcools, du nitrométhane, de l'acétone et du dihydropyranne).

Les spectres infrarouges des tétrahydropyrannols-2 substitués sont sensiblement identiques à celui de l'hydroxy-2 tétrahydropyranne avec, cependant, une bande CO beaucoup moins accusée.

Nous ne signalerons ici que quelques-uns des produits préparés; la description des intermédiaires fera l'objet de Mémoires dans un autre recueil.

Méthyl-5 hydroxy-2 tétrahydropyranne $C_6H_{12}O_2$ (III, R = CH_3) : Liquide huileux, $É_{12}$ 73°; d_4^{25} 1,026; n_D^{25} 1,4455.

Éthyl-5 hydroxy-2 tétrahydropyranne $C_7H_{14}O_2$ (III, R = C_2H_5) : Liquide huileux, $É_{10}$ 91°; d_4^{25} 1,001; n_D^{25} 1,4490.

Phényl-5 hydroxy-2 tétrahydropyranne $C_{11}H_{14}O_2$ (III, R = C_6H_5) : Liquide très visqueux, $É_{0,8}$ 125°; n_D^{25} 1,5423.

Méthyl-6 hydroxy-2 tétrahydropyranne $C_6H_{12}O_2$ (I, R = CH_3) : Liquide, $É_7$ 64°,5; d_4^{24} 1,004; n_D^{25} 1,4459; composé déjà préparé par d'autres voies [(1), (3)].

Diméthyl-5.6 hydroxy-2 tétrahydropyranne $C_7H_{14}O_2$ (II, R = R' = CH_3) : Liquide visqueux, $É_{12}$ 84°; d_4^{25} 1,007; n_D^{25} 1,4510.

Méthyl-6 éthyl-5 hydroxy-2 tétrahydropyranne $C_8H_{16}O_2$ (II, R = CH_3, R' = C_2H_5) : Liquide visqueux, $É_8$ 90°; d_4^{25} 1,007; n_D^{25} 1,4496.

Hexahydrochromannol-2 $C_9H_{16}O_2$ (XV) : Liquide visqueux, $É_2$ 101-102°; d_4^{25} 1,058; n_D^{25} 1,4891; fournit une semicarbazone, F 105°.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) J. COLONGE et A. GIRANTET, *Bull. Soc. Chim.*, 1962, p. 1166.

(2) J. COLONGE, G. DESCOTES et R. PUTHET, *Bull. Soc. Chim.*, 1963, p. 553.

(3) B. HELFERICH, *Ber.*, 55, 1922, p. 702; R. ZELINSKI et J. EICHEL, *J. org. Chem.*, 23, 1958, p. 462.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique, 1, rue Raulin, Lyon, 7e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des dinitro-2'.4' phényl-1 pyrazoles isomères dérivant de l'acétyl-2 cyclohexanone.* Note (*) de MM. **Robert Jacquier** et **Georges Maury**, transmise par M. Max Mousseron.

La dinitro-2.4 phénylhydrazine réagit préférentiellement sur le carbonyle nucléaire de l'acétyl-2 cyclohexanone. Les structures des deux dinitro-2'.4' phényl-1 pyrazoles isolés ont été établies.

Dans l'action de la dinitro-2.4 phénylhydrazine (DNP) sur les composés dicarbonylés 1,3 dissymétriques, deux dinitro-2'.4' phényl-1 pyrazoles isomères peuvent prendre théoriquement naissance; ils ont été parfois identifiés ([1]), mais fréquemment leurs structures n'ont pas été établies ([2]).

A partir de l'acétyl-2 cyclohexanone (I), Eistert et Wessendorf ([3]) obtiennent un seul dérivé F 183° auquel ils attribuent la formule (II); cette structure découle des deux réactions suivantes : l'énamine (IV) et le monoester acétique d'énol (V), qui correspondent à la protection des carbonyles respectivement nucléaire et extranucléaire de (I), donnent, avec la DNP, des monodinitro-2.4 phénylhydrazones dont la cyclisation en milieu acide conduit respectivement à (II) et à (III) F 121°.

En traitant (I) par la DNP dans l'éthanol-acide chlorhydrique à reflux, nous avons, en fait, isolé un mélange contenant environ 75 % d'isomère F 180-181°, $\lambda_{max}^{EtOH} = 335$ mμ (log ε = 3,85) et 25 % d'isomère F 121-122°, $\lambda_{max}^{EtOH} = 338$ mμ (log ε = 3,93). Les spectres R. M. N. ([4]) donnent pour le méthyle des signaux à 8,28 et 8,00 respectivement; ces valeurs sont en contradiction avec les structures indiquées par Eistert et Wessendorf ([3]), un méthyle en 3 étant en solution benzénique constamment plus déblindé qu'un méthyle en 5 ([5]). Nous avons donc cherché à démontrer sans ambiguïté les structures des deux pyrazoles précédents, et nous avons, en particulier, réalisé leur synthèse.

=O
—CO—CH$_3$
(I)

=O
=C—CH$_3$
O—CO—CH$_3$
(V)

—O—CO—CH$_3$
—CO—CH$_3$
(VI)

—N⟨ ⟩O
—CO—CH$_3$
(IV)

N—Ar
N
CH$_3$
(II)

N
N—Ar
CH$_3$
(III)

Ar = O$_2$N—⟨O⟩—
NO$_2$

L'action de l'hydrazine sur l'acétyl-1 cyclohexène ([6]) donne la méthyl-3 tétraméthylène-4.5 pyrazoline-2, $É_{14}$ 112-113°, caractérisée par son picrolonate F 216° (Analyse : trouvé %, N 20,89) [littérature F 208-209° ([7])]; traitée par le fluoro-1 dinitro-2.4 benzène (FDNB) [*cf.* ([8])], elle conduit à la dinitro-2'.4' phényl-1 méthyl-3 tétraméthylène-4.5 pyrazoline-2 F 179-180° (Analyse : trouvé %, N 18,38), $\lambda_{max}^{CHCl_3} = 387$ mμ (log ε = 4,10), $\tau_{CH_3} = 8,53$ (doublet par couplage longue distance avec le proton en 4, J = 1,2 c/s); sa déshydrogénation par le brome dans le chloroforme à reflux donne (II) F 121-122°, en accord avec le spectre R. M. N.

Une synthèse analogue a été effectuée à partir de l'éthylidène-2 cyclohexanone ([9]), qui avec l'hydrazine donne la tétraméthylène-3.4 méthyl-5 pyrazoline-2 $É_{17}$ 126-131° (le spectre R. M. N. montre qu'il y a formation d'un mélange des deux pyrazolines cis et trans); le FDNB conduit à un produit F 114° (Analyse : trouvé %, N 18,25); son spectre R. M. N. indique qu'il est constitué par un mélange des deux isomères géométriques, mais il n'a pas été possible de les séparer par cristallisations fractionnées; après un reflux de 10 h dans l'acide acétique, un isomère homogène, vraisemblablement trans [*cf.* ([10])], est obtenu : F 118-120° (Analyse : trouvé %, N 18,18), $\lambda_{max}^{CHCl_3} = 399$ mμ (log ε = 4,32), $\tau_{CH_3} = 9,23$ (doublet par couplage avec le proton en 5, J = 6,6 c/s); la déshydrogénation par le brome donne ici (III) F 180-181°.

On peut donc conclure que dans l'action de la DNP sur (I), le réactif nucléophile attaque préférentiellement le carbonyle nucléaire. Les résultats de Eistert et Wessendorf ([3]), apparemment en contradiction avec les nôtres, s'interprètent sur les bases suivantes :

Les vinylogues d'amides tel (IV) ne donnent pas, en fait, de dinitro-2.4 phénylhydrazones ([11]), vraisemblablement en raison de l'atténuation par effet mésomère du caractère électrophile du carbone du groupe carbonyle; en milieu trop fortement acide, on isole uniquement les dérivés de (I), ce dernier provenant de l'hydrolyse de (IV) ([12]).

D'autre part, la diacylation du morpholino-1 cyclohexène par le chlorure d'acétyle ([13]) ne donne pas (V), mais son produit d'isomérisation (VI). Une telle transposition avait déjà été considérée comme vraisemblable par Hünig et coll. ([14]) après étude des spectres ultraviolets. Le spectre R.M.N. permet de confirmer la structure (VI). Dans le deutérochloroforme, on observe en effet pour les deux groupes méthyle des signaux à 7,73 et 7,79. Ces valeurs sont compatibles avec la formule (VI) où les CH_3 sont tous deux déblindés de façon très voisine par les groupes C=O adjacents; elles ne correspondent pas à la structure (V) pour laquelle le signal du CH_3 lié au carbone éthylénique devrait apparaître à des champs plus forts. Effectivement, on observe que le spectre dans $CDCl_3$ de l'ester acétique d'énol de l'acétone présente deux maximums à 7,88 et 8,09 (*d*); par contre, le glissement chimique entre les signaux donnés par l'acétoxy-2 acétophénone ([15]) est du même ordre de grandeur que celui observé pour (VI).

L'action de la DNP sur (VI) dans l'alcool-acide acétique conduit à une dinitro-2.4 phénylhydrazone F 147° (Analyse : trouvé %, N 15,66), $\lambda_{max}^{EtOH} = 372$ mμ ($\log \varepsilon = 4,42$) [littérature F 105-109° ([3])] cyclisée en (II) F 121-122° par reflux dans l'alcool chlorhydrique.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

([1]) I. L. Finar et A. B. Simmonds, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 200; J. Elguero, *Thèse Université*, Montpellier, 1961.

([2]) A. L. Lehninger, *J. Biol. Chem.*, 153, 1944, p. 561; L. I. Smith et E. R. Rogier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3831; D. S. Noyce, E. Ryder et B. H. Walker, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 1681; R. M. Acheson, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4232.

([3]) B. Eistert et R. Wessendorf, *Chem. Ber.*, 94, 1961, p. 2590.

([4]) Les spectres R. M. N. ont été déterminés par MM. Arnal et Wylde (E. N. S. I., Montpellier) au moyen d'un appareil Varian modèle V-4311, fonctionnant sous 56,4 Mc/s, sur des solutions benzéniques (sauf indication contraire) et par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne. Les résultats sont exprimés au moyen du coefficient τ de Tiers. MM. Rigaudy et Basselier (E.S.P.C.I., Paris) ont bien voulu déterminer les pourcentages d'isomères sur Varian A 60.

([5]) J. Elguero et R. Jacquier, Résultats à paraître.

([6]) E. Royals et C. M. Hendry, *J. Org. Chem.*, 15, 1950, p. 1147.

([7]) I. I. Grandberg, A. N. Kost et L. S. Yaguzhinskii, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, english trad., 29, 1959, p. 2499.

([8]) M. Mousseron, R. Jacquier et J. Brun, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 617.

([9]) A. S. Dreiding et S. N. Nickel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 3965.

([10]) A. Hassner et M. J. Michelson, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 298.

([11]) T. Cuvigny et H. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 515.

([12]) Le produit préparé à partir du morpholino-1 cyclohexène et du chlorure d'acétyle en présence de triéthylamine est en fait un mélange contenant 10-15 parties de (IV) et 85-90 parties de morpholino-1 acétyl-6 cyclohexène-1 (G. Opitz et F. Zimmermann, *Ann. Chem.*, 662, 1963, p. 178). Aucun dérivé avec la DNP n'a cependant pu être isolé, même en utilisant la méthode de H. J. Shine (*J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 252) dans le diglyme-acide acétique.

([13]) S. Hünig, E. Benzing et E. Lücke, *Chem. Ber.*, 90, 1957, p. 2833.

([14]) S. Hünig et E. Lücke, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 652; S. Hünig et W. Lendle, *Ibid.*, 93, 1960, p. 909.

([15]) N. S. Bhacca, L. F. Johnson et J. N. Shoolery, *N. M. R. spectra catalog*, Varian Associates, 1962, Spectre n° 254.

(*Laboratoire de Chimie M. P. C. 1, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

GÉOLOGIE. — *Structure de la région des Moitiers-d'Allonne (Manche).* Note (*) de MM. **Maurice-Jacques Graindor** et **Michel Robardet**, transmise par M. Pierre Pruvost.

L'« anticlinal » des Moitiers-d'Allonne n'est pas un anticlinal au sens classique du terme, mais un ensemble composé d'un substratum cambrien sur lequel a glissé une série ordovicienne-silurienne pincée sous le Dévonien.

La complexité de la région située au Nord de Carteret (Manche), connue sous le nom d' « Anticlinal des Moitiers-d'Allonne », avait, déjà, été entrevue par A. Bigot ([1]), lequel y reconnaissait de multiples imbrications, de nombreux chevauchements et tronçonnements avec rejets. Celui-ci envisageait même l'existence de *klippe*. Tous ces phénomènes impliquent une tectonique tangentielle et A. Bigot en comparait le style à celui des Highlands d'Écosse. Toutefois en raison, semble-t-il, d'une succession stratigraphique qui paraissait normale, les couches les plus jeunes se trouvant sur les plus anciennes, on négligea de tenir compte des lacunes stratigraphiques, selon nous d'origine tectonique, non plus que des nombreux contacts anormaux : ainsi la notion d'un pli anticlinal prévalut-elle.

1. *Relations du Cambrien avec les couches supérieures.* — Au Nord-Ouest des Moitiers-d'Allonne, dans la vallée de Baubigny, on peut voir le contact des « schistes et calcaires de Néhou » (Dévonien) et du Cambrien. Le contact est très oblique, le Dévonien disloqué chevauche le Cambrien; la description qu'on pourrait en faire ne serait pas sans évoquer d'autres contacts analogues situés dans le Cotentin, tel celui de Rouville par exemple ([2]).

Au Nord des Moitiers-d'Allonne, ce sont les *Schistes à calymènes* qui reposent sur le Cambrien. En progressant d'Ouest en Est l'épaisseur de ces schistes s'accroît par la présence de niveaux inférieurs où finalement apparaissent, à la base de l'étage, les « Grès des Moitiers-d'Allonne ». Simultanément et plus au Nord, le contact mécanique entre la série dévonienne et l'Ordovicien-Silurien présente une disposition analogue en biseau. Les coupes que nous avons pu établir nous conduisent à considérer que l'Ordovicien et le Silurien forment, entre le Dévonien et le Cambrien, une écaille fortement laminée dans sa partie occidentale.

2. *Lacune du Grès armoricain.* — Les quartzites durs de la base de l'Ordovicien forment, dans toutes les unités synclinales régionales, un niveau constant et bien développé, débutant par un poudingue dont les éléments ont, tout au plus, une dimension avellanaire. Autour des Moitiers-d'Allonne, cette formation ordovicienne est réduite à deux minuscules lambeaux : l'un au Sud-Ouest du Petit-Breuil (nouveau gisement que nous venons de découvrir), l'autre au cap de Carteret déjà analysé par

A. Bigot [1]; en outre, des affleurements, plus étendus, figurés sur la carte géologique (feuille Barneville), mais toujours de faible puissance et manifestement très disloqués, se rencontrent entre la crête des anciens Moulins (cote 122) et le Bosquet. Cet état de choses est d'origine tectonique, ainsi que cela ressort, soit de l'état d'écrasement des quartzites (Petit-Breuil), soit du laminage; à Carteret (pointe du Roc) nous constatons que celui-ci a une direction Nord de 30° avec un pendage Nord de 35° [3]. Enfin à la crête des Anciens Moulins où une carrière est actuellement en activité, on constate que le Grès armoricain est en position renversée (le granoclassement ne nous laisse aucun doute sur ce point); le Grès armoricain repose, à l'Ouest de la carrière sur le « Grès de May », à l'Est sur le « Grès des Moitiers-d'Allonne ». Selon nous il y a un renversement de la série s'accompagnant d'un puissant laminage des couches et le « grès des Moitiers-d'Allonne » pincé entre le Grès armoricain et le Grès de May, s'effile en biseau vers l'Ouest ne laissant subsister que des traces de schistes à Calymènes, tandis que le Grès armoricain vient reposer sur le Grès de May par l'intermédiaire d'une surface de broyage.

3. *Contraste entre les contraintes affectant le Cambrien et les couches supérieures.* — Le caractère fort tranquille des plis à grand rayon de courbure du Cambrien nous paraît contraster avec les effets de contraintes puissantes que nous avons observés dans les quartzites, en particulier, de l'Ordovicien. Nous citerons, à titre d'exemple, les grès des Masses de Romond affectés de boudinage et de torsions. D'autre part, les pendages atteignent rarement 45° dans le Cambrien, alors que dans les formations supérieures les pendages sont rarement inférieurs à 45°; cette répartition des pendages paraît mal s'accorder avec une disposition anticlinale, le noyau anticlinal étant moins comprimé que la périphérie.

4. *Accidents secondaires : cisaillements obliques et failles redressées.* — Outre les chevauchements majeurs mentionnés, on relève aussi la présence de multiples cisaillements, tant dans les couches ordoviciennes, siluriennes ou dévoniennes, que dans le substratum cambrien. Ces cisaillements sont conformes, en direction et pendage, aux grands chevauchements et s'incrivent dans le même ensemble de phénomènes tectoniques.

Nous avons aussi noté l'existence de cisaillements horizontaux; ils s'accompagnent d'oscillations verticales de part et d'autre du décrochement, mais l'importance des rejets verticaux n'est pas aussi considérable que pourrait le laisser croire une lecture rapide de la carte. En effet, avec A. Bigot [1], nous pensons que le Cambrien de Carteret passe sous le Dévonien, mais nos observations nous conduisent à admettre, en raison du rabotage qui s'est effectué à la base de l'Ordovicien et à la base du Dévonien, que la puissance des assises intermédiaires entre le Cambrien et le Dévonien, à l'Est de la faille côtière, bien visible à Saint-Georges-de-la-Rivière, est considérablement réduite. Parmi les cisaillements horizontaux, nous citerons celui qui décroche le niveau des calcaires

cambriens entre la bande qui passe par Domaille et le gisement des mêmes calcaires jadis exploités, sous les dunes, au Nord de Carteret.

Enfin de nombreuses failles frontales de chevauchement et des accidents verticaux plus récents, ou ayant rejoué après le Paléozoïque, augmentent encore la complexité tectonique de cette région.

Conclusion. — L'analyse des faits observables, comme la reconstitution géométrique de l' « Anticlinal des Moitiers-d'Allonne », nous font révoquer en doute l'existence d'une unité stratigraphique normale. Nous estimons que le décollement entre le Cambrien et l'Ordovicien est important. Que deux chevauchements majeurs existent d'une part entre le Cambrien et l'Ordovicien, et d'autre part entre l'Ordovicien ou le Silurien et le Dévonien. L'ablation presque complète de la base de l'Ordovicien vient corroborer notre manière d'interpréter, de même que les différences marquées entre les contraintes ayant respectivement affecté le Cambrien et les étages supérieurs. Enfin les cisaillements obliques, dont certains ont été figurés par A. Bigot (¹), s'harmonisent avec les importants phénomènes tangentiels invoqués pour rendre compte de la structure de la région des Moitiers-d'Allonne. On retrouve, ici, un style tectonique conforme à celui déjà décrit dans le Nord du Cotentin (⁴). Tout récemment (⁵) une nouvelle confirmation de ces vues a été apportée à propos de l'Ordovicien de l'unité de Lithaire (Manche). Des deux hypothèses envisagées par leurs auteurs la seconde, savoir le déplacement de la série ordovicienne sur son substratum, correspond aux conclusions où nous étions parvenus.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(¹) A. Bigot, *Bull. Soc. géol. et min. Bretagne*, 7, 1928, 119 pages

(²) M.-J. Graindor, *Bull. Soc. linn. Normandie*, (9), 10, p. 17-24.

(³) Direction des couches du Grès armoricain N 30°, pendage 45° Sud-Est; direction du Cambrien sous-jacent N 120°, pendage 35° Sud-Ouest.

(⁴) M.-J. Graindor, *Bull. Serv. Carte géol. Fr.*, 57, n° 262, 81 pages.

(⁵) F. Doré et J. Goapper, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1489.

(*Laboratoire de Géologie, Collège de France, Paris.*

GÉOLOGIE. — *Synchronisme du dernier Pluvial dans le Sahara septentrional et le Sahara méridional.* Note (*) de M. **Georges Conrad**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Le dernier Pluvial s'établit de façon synchrone sur l'ensemble du territoire saharien vers 25 000 ans. La récurrence humide du Néolithique a son maximum entre 5 000 et 7 000 ans mais une pulsation humide plus récente est perceptible. A la théorie des balancements climatiques des marges sahariennes on peut opposer l'hypothèse d'expansions et contractions symétriques du domaine désertique pour expliquer les cycles Pluvial-Aride du Quaternaire.

Dans une Note précédente ([1]), l'âge absolu d'un niveau organique inclus dans les dépôts inférieurs de la terrasse saourienne a été donné et le début du cycle saourien daté de 25 000 ans. Grâce à de nouvelles déterminations d'âges absolus de paléosols de la région de Béni-Abbès, il apparaît possible de donner des limites assez précises à ce cycle sédimentaire saourien : entre 25 000 et 7 000 ans avant le présent. Ces résultats comparés à ceux publiés récemment sur le Niger oriental et le Sahara central prouvent le synchronisme de la phase climatique de part et d'autre du massif central saharien.

Plus près de nous, les causes de l'apparition, de l'extension et de la disparition de la dernière récurrence humide, à laquelle est lié l'épanouissement des habitats néolithiques sahariens, ne sont par contre pas clairement précisées à l'heure actuelle.

Examen rapide des cycles climatiques du Quaternaire récent :

1. *Les dépôts liés au dernier Pluvial.* — Le climat est modérément sec et chaud avec une végétation de caractère steppique sur les plateaux, plus méditerranéenne tempérée au contact de la Saoura. Les éléments de la flore paraissent d'origine septentrionale. La mise en place des sables gris vert de la terrasse saourienne se fait dans des conditions hydrauliques régulières [([1]), ([3]), ([4]), ([6])]. Les deux paliers d'érosion Q^{1b} et Q^{1c} qui entaillent la terrasse saourienne sont placés dans la phase aride du cycle saourien et un dépôt de pente fossilise le palier Q^{1b}. Sur ces niveaux des chambres et galeries de Termites (*Psammotermes*) ont été décrites.

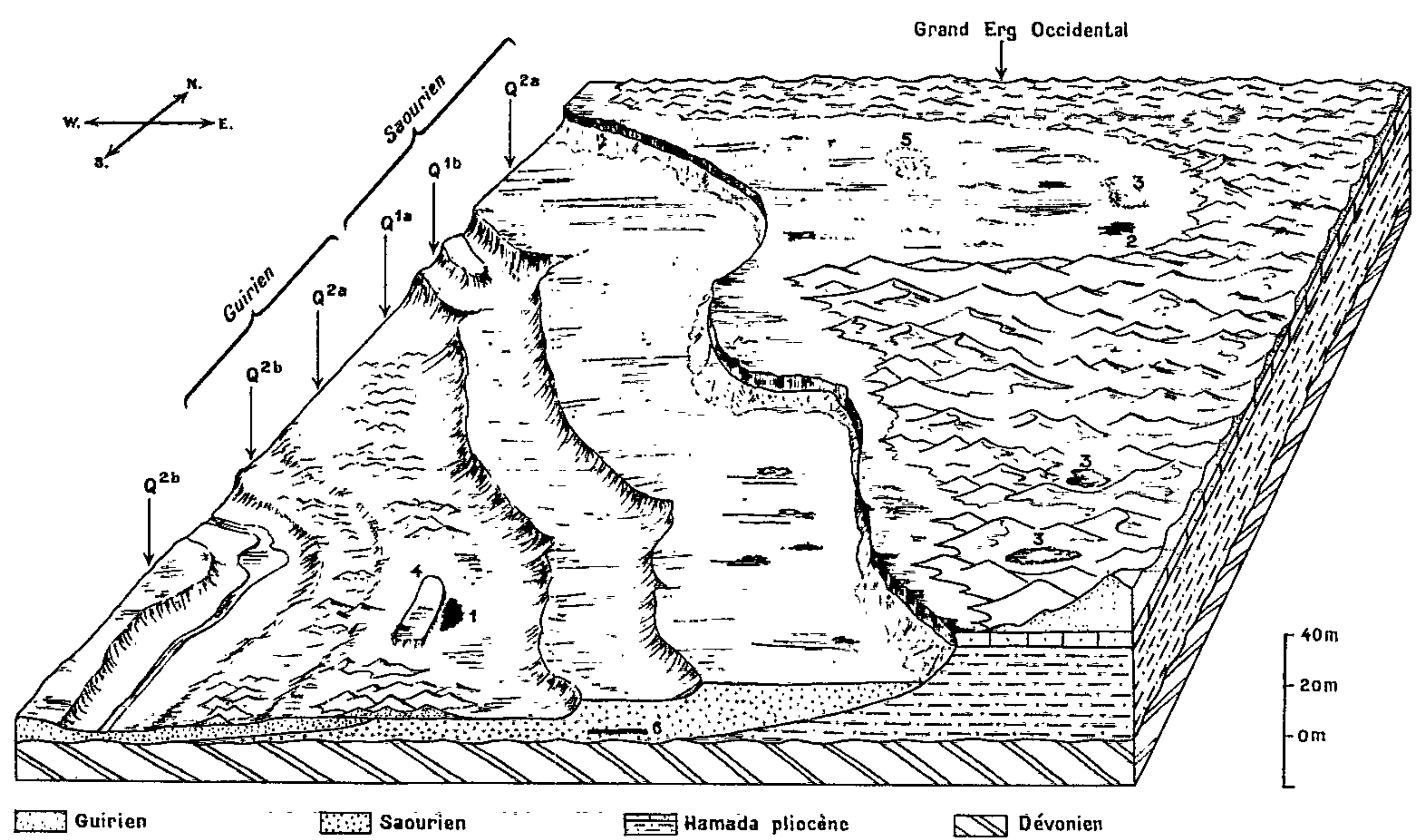
Au Niger oriental le calcaire de Fachi qui est le plus ancien des niveaux datés du cycle lacustre correspondant au Grand Tchad a 22 000 ans. Les diatomites liées à ce cycle ont commencé à se déposer avant cette date et la fin de la période lacustre se situe vers l'an 7 000 avant nos jours ([10]). Les éléments paléontologiques (Silurides, Lates, Hippopotames, Éléphants) et paléobotaniques (Diatomées) semblent prouver une origine méridionale de l'humidité.

Dans le Sahara central, les études polliniques [([11]), ([12])] montrent l'existence après une période aride accusée d'une végétation de caractère méditerranéen, contemporaine de l'Atérien, qui s'établit progressivement sur l'ensemble du territoire.

Les diatomites de l'Adrar Bous (au Nord de l'Aïr) ainsi que celles du Borkou contiennent également des pollens d'une flore méditerranéenne mais au Borkou ([13]) quelques éléments de la flore sahélienne sont à signaler (Acacia, Ficus).

2. *Les dépôts et les phénomènes liés à l'Humide néolithique.* — Le recreusement du lit de la Saoura et la sédimentation guirienne se produisent dans des conditions hydrauliques perturbées; les dépôts sont hétérogènes. Coïncidant avec cette phase humide, il faut signaler l'existence sur le palier d'érosion le plus récent de la terrasse saourienne (1 de la figure) d'un paléosol dont l'étude fournit des renseignements climatiques intéressants. Il s'agit d'un paléosol lessivé à pH acide (5 à 6 suivant les horizons) sans calcaire dont le complexe absorbant est partiellement désaturé (25 %); le calcium occupe une place essentielle parmi les cations métalliques. La couleur gris sombre de l'horizon superficiel, les taches ocre-rouille prouvent une tendance marécageuse mais les composés humiques sont très colorants et la teneur en carbone organique ne dépasse pas 1 %. La mesure d'âge absolu faite sur le sol au Service d'Électronique physique de Saclay par M[me] Delibrias donne 6 160±320 ans;

LES TERRASSES DU QUATERNAIRE RÉCENT DE LA SAOURA



1. Paléosol alluvial lessivé daté de 6 160±320 ans (Beni-Abbès, Saoura).
2. Paléosols marécageux en surface.
3. Marnes sableuses lacustres fossilisant un paléosol daté de 5 610..320 ans. Ces formations sont également présentes dans les dépressions dunaires du Grand Erg occidental.
4. Banc de sable argileux tirsifié sur le palier d'érosion le plus récent de la terrasse saourienne.
5. Une daïa sur le plateau hammadien.
6. Niveau ligniteux au sein de la terrasse saourienne à Bou Hadid (Saoura). Age absolu de cette formation 20 300±1000 ans.

cette mesure nous permet de situer le maximum de l'épisode humide récent entre 5 000 et 7 000 ans avant le présent. La flore à cette époque traduit un retour de conditions humides qui associent à des formes sahariennes (*Ephedra* et Chenopodiacées) des éléments d'affinité septentrionale.

Au Sahara central l'étude du gisement de Meniet (7) fournit également des éléments intéressants : industrie humaine âgée de 5 000 ans environ associée à une flore ayant sensiblement les mêmes caractères que celle de l'Atlas saharien à l'heure actuelle. Un guano fossile du Hoggar (8) a été daté de 4 860±300 ans; la flore est de type méditerranéen accusé mais elle présente des caractères de régression. L'âge indiqué chiffre grossièrement le début de la phase aride. Si le massif du Hoggar abrite une végétation de caractère

méditerranéen à son déclin, dans le massif du Tibesti on voit associée aux industries néolithiques une flore de caractère sahélien en expansion.

La région de l'Adrar Bous paraît intermédiaire; le Néolithique est daté de 5 000 ans ([9]), le spectre pollinique associé traduit la disparition quasi complète des éléments méditerranéens et la faune malacologique a un caractère tropical.

3. *Les formations subactuelles.* — Les premiers résultats scientifiques des missions Berliet Ténére-Tchad font apparaître le remplacement à une date récente de la flore méditerranéenne régressive du Néolithique daté du Hoggar par une flore tropicale liée au climat de type sahélien.

D'autres datations absolues faites ou en cours permettent d'affirmer l'existence dans le Touat de dépôts importants datant de moins de 1500 ans. Nous les avons liés à une pulsation climatique humide d'origine méridionale ([7]).

Les dépôts considérés comme néolithiques ont au plus 6 500 ans d'âge absolu : 6160 pour le paléosol situé sur la terrasse Q[Ie] près de Béni-Abbès, 6188 pour le Néolithique ancien du Fayoum en Égypte ([10]). Nous examinons en quelque sorte à la loupe les phénomènes liés à une période courte (6 000 ans) et cet examen met en évidence des anomalies locales ou des pulsations humides multiples qu'il faudrait observer avec plus de recul pour les voir se fondre dans une seule unité. Si l'on connaît avec assez de précision la date de l'apparition des industries néolithiques au Sahara, la disparition de ces mêmes industries est certainement extrêmement récente tout au moins dans les zones de bordure du désert.

Conclusions. — Le synchronisme du dernier Pluvial sur l'ensemble du territoire saharien est démontré par les âges absolus des dépôts de la terrasse saourienne et ceux du grand cycle lacustre du Niger. L'humidité semble venir du nord au Sahara septentrional, du sud au Sahara méridional.

Les dépôts néolithiques du Sahara central ont 5 000 ans environ et ceux rattachés à la même période dans le Sahara nord-occidental ont sensiblement le même âge.

Dans l'Adrar Bous (Nord de l'Aïr, Sahara méridional) le Néolithique a également 5 000 ans environ. Il semble qu'il y ait aussi synchronisme à l'échelle saharienne pour cette période humide néolithique.

A partir de ces faits, il paraît logique de proposer une nouvelle hypothèse pour expliquer les cycles Pluvial-Aride du Quaternaire saharien : celle de contractions et d'expansions symétriques du domaine désertique.

Cette hypothèse permettrait d'expliquer beaucoup plus facilement les échanges de faune et de flore entre les domaines méditerranéen et tropical.

Au cours des périodes de contraction des déserts coïncidant avec les pluviaux il pourrait y avoir eu coexistence des zones d'influence comme semble l'indiquer l'étude des dépôts néolithiques du Hoggar.

L'hypothèse proposée est un schéma du mécanisme général possible des variations climatiques, qui pourrait être évidemment perturbé par des facteurs secondaires tels que le balancement climatique des marges sahariennes comme le propose L. Balout ([2]).

L'hypothèse d'une contraction de part et d'autre des tropiques doit être subordonnée à un refroidissement général du globe. Il y aurait corrélativement extension glaciaire dirigée des pôles magnétiques vers l'équateur ([5]) et contractions symétriques des déserts au niveau des tropiques, la contraction pouvant aller jusqu'à la suppression des barrières désertiques.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) H. ALIMEN, *Bull. Serv. Carte géol. Algérie*, n° 15, 1957.
(2) L. BALOUT, *Trav. Inst. Rech. sahar.*, 8, 1952.
(3) F. BEUCHER, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 2205.
(4) F. BEUCHER et G. CONRAD, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4465.
(5) L. CAHEN, *Bull. Soc. géol. Belg.*, 86, Bull. n° 1, 1962-1963.
(6) J. et N. CHAVAILLON, *Bull. Soc. Préh. Fr.*, 59, nos 7-8, 1962, p. 440.
(7) G. CONRAD, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1963 (sous presse).
(8) G. DELIBRIAS, H. J. HUGOT et P. QUEZEL, *Lybica*, 5, 1957, p. 267.
(9) *Documents scientifiques*, Arts et Métiers graphiques, Paris, 1963.
(10) H. FAURE, E. MANGUIN et R. NYDAL, *Bull. B. R. G. M.*, n° 3, 1963, p. 41.
(11) A. PONS et P. QUEZEL, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1656.
(12) A. PONS et P. QUEZEL, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2290.
(13) P. QUEZEL et C. MARTINEZ, *Bull. Soc. Hist. nat. A. F. N.*, 49, nos 5-6, 1958.

(*Centre de Recherches sur les Zones arides*
et *Institut National Agronomique*.)

STRATIGRAPHIE. — *Modalités de la répartition des* Miogypsinidæ *dans l'Oligo-Miocène nord-aquitain.* Note (*) de Mlle **Danièle Gavoille** et M. **Michel Vigneaux**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'interprétation de successions de *Miogypsinidæ* en des zones paléogéographiques différentes permet de préciser les caractères de la limite entre Oligocène et Miocène aquitains.

L'examen comparé de plusieurs coupes géologiques couvrant, tant le Miocène inférieur que l'Oligocène supérieur, dans des zones de sédimentation littorale et néritique riches en microfossiles de la famille des *Miogypsinidæ*, nous a révélé l'intérêt que présente ce groupe en vue de l'interprétation biostratigraphique de la limite Oligo-Miocène en Aquitaine nord-occidentale. Une biozonation significative a été établie en tenant compte de l'influence que les anciens milieux, dont témoignent les faciès, ont pu avoir sur la fréquence, la répartition et la morphologie de ces Foraminifères.

La première coupe étudiée, celle du forage de Saucats, implanté à une vingtaine de kilomètres au Sud de Bordeaux, est représentative de la zone littorale. Elle offre une succession de faciès variés, dans lesquels, sur une puissance de 52 m (de 29 à 81 m de profondeur), cinq espèces de *Miogypsinidæ* appartenant aux genres *Miogypsinoides* et *Miogypsina* ont pu être isolées au sein des couches alternantes reflétant le caractère littoral de la sédimentation.

A la base de la coupe, on distingue un niveau de sable quartzeux et calcaire (de 81 à 77 m) renfermant quelques *Miogypsinoides complanata*, *Miogypsina gunteri* et *M. borneensis*. Au sommet de ce même niveau, alors que la proportion des éléments détritiques est double de celle des carbonates, se manifestent des formes *Miogypsina globulina*, très bien conservées, possédant trois spirales népioniques, une protoconque coiffée par une deutéroconque réniforme, toutes deux ayant des dimensions très supérieures à la moyenne.

Puis, dans un banc calcaire sus-jacent (de 77 à 72 m), très peu sableux, la proportion des *Miogypsina globulina* par rapport aux formes unispiralées (*M. gunteri*, *M. borneensis*, ainsi que *M. basraensis*) augmente. Il s'agit de formes bispiralées chez lesquelles la taille de la nucléoconque tend à devenir conforme à la moyenne au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la zone détritique inférieure.

Dans un faciès calcaréo-gréseux superposé (de 72 à 51 m), les trois espèces unispiralées s'épanouissent dès la base, tandis que les formes bispiralées, absentes dans les premiers mètres, ne recommencent à se développer qu'à la faveur d'une intercalation de marne très finement sableuse (de 69 à 68 m). Dans cette dernière, seules des *Miogypsina*

globulina et une *M. borneensis* sont présentes. Au-dessus réapparaissent tout d'abord *M. basraensis*, puis *M. gunteri*. Ces trois espèces représentent alors la presque totalité de la population qui atteint son maximum de densité. Parallèlement à l'augmentation de la proportion de la fraction fine des éléments détritiques, on assiste ensuite à la disparition tout d'abord des *M. gunteri*, puis des *M. basraensis*. Seule *M. borneensis* persiste en présentant toutefois d'importantes variations morphologiques, phénomènes se reproduisant de la même manière chez les *M. globulina*, bispiralées.

Après un apport brutal de détritiques grossiers et demi-grossiers (de 51 à 48 m), provoquant la disparition totale des *M. borneensis* ainsi que des modifications de structure intéressant les quelques Miogypsines bispiralées (*M. globulina*) qui subsistent et dont la taille est sensiblement plus importante que dans le niveau sous-jacent, on observe la disparition complète des formes unispiralées; les seules Miogypsines possédant au moins deux spirales népioniques sont alors présentes.

Enfin, au sein de calcaires sableux (de 48 à 29 m) dans lesquels le pourcentage des carbonates va diminuer progressivement au profit d'éléments détritiques fins et de colloïdes, des *M. globulina*, trispiralées, prennent le relais des formes bispiralées et seront désormais les seules présentes, leur nombre devenant de plus en plus faible à mesure que les carbonates diminuent et que s'accroît le pourcentage des éléments détritiques fins et des colloïdes.

En résumé, il semblerait qu'il soit possible de distinguer : à la base, une zone à *Miogypsinoides complanata* et *Miogypsina globulina;* dans la partie médiane, un niveau caractérisé par les trois espèces unispiralées *M. gunteri*, *M. basraensis* et *M. borneensis*, surmonté par un banc où ces deux dernières espèces sont seulement présentes, lui-même subordonné à une zone à *M. borneensis* seule; au sommet, une zone à *M. globulina* marquée par la disparition des formes unispiralées au sein de laquelle une subdivision pourrait être envisagée sur la base du nombre des spirales népioniques.

Ces quelques données, retirées de l'observation paléontologique d'une succession de dépôts littoraux dans laquelle les sédiments marins traversés ne présentent probablement pas de continuité parfaite, nécessitent d'être précisées et complétées par l'examen de coupes situées dans une zone légèrement plus profonde, où l'influence des oscillations de rivage serait moins sensible. Celle du forage de Salles, située à une quarantaine de kilomètres au Sud-Ouest de Bordeaux, procure à ce sujet un excellent matériel de recherche.

En effet, en raison du caractère marin très stable de la sédimentation, c'est une série calcaire homogène qui caractérise l'ensemble étudié (de 60 à 135 m de profondeur) et dans lequel on peut distinguer, d'après

l'observation de la faune de *Miogypsinidæ*, deux biozones distinctes superposées :

— La première (de 135 à 81 m), très calcaire, est définie par la présence exclusive de très nombreuses formes de *Miogypsinoides* rassemblées en neuf groupes. Quatre de ceux-ci sont très florissants et représentent les espèces : *M. complanata*, *M. borodinensis*, *M. bantanensis* et *M. mauretanicus*.

— La deuxième (comprise en 81 et 60 m), sensiblement de même faciès, est illustrée par deux espèces du genre *Miogypsina* qui apparaissent brusquement dès la base. Ce sont *M. basraensis* en très petit nombre, et *M. borneensis* plus répandue, associées à quelques représentants encore persistants des groupes de *Miogypsinoides*. Les quelques individus observés dans les couches sommitales sont de petite taille et très mal conservés.

Englobant la fin de la première biozone et la presque totalité de la seconde, on peut distinguer en outre un ensemble renfermant de nombreuses formes à embryons microsphériques (forme B) appartenant en bas (de 89 à 81 m) au genre *Miogypsinoides* et au sommet (de 81 à 74 m) au genre *Miogypsina*.

Dans cette série calcaire où les conditions de vie semblent avoir peu varié au cours d'une longue période pendant laquelle la sédimentation s'est effectuée d'une manière sensiblement identique, il n'est pas possible de distinguer à l'intérieur de ces deux zones une subdivision basée sur la succession de plusieurs espèces. L'homogénéité du faciès a favorisé tout d'abord l'épanouissement d'un grand nombre de groupes qui se sont développés simultanément, aucune variation sédimentologique n'intervenant pour provoquer la disparition des formes les moins résistantes. En revanche, un changement plus important, d'ordre probablement paléogéographique, a déterminé le développement du genre *Miogypsina*, alors que le rameau de *Miogypsinoides* s'éteint doucement.

En conclusion, il ressort qu'en zone littorale les espèces du genre *Miogypsina* débutent beaucoup plus tôt et d'une manière plus progressive qu'en zone épinéritique. On y observe, en outre, l'existence de *M. globulina* en faciès régressif de la fraction supérieure de l'Oligocène, alors que les formes *M. gunteri*, *M. basraensis* et *M. borneensis*, faiblement représentées pour cette partie sommitale, voient leur expansion maximale se réaliser en faciès transgressif de base du Miocène inférieur. Les *M. globulina* sont d'ailleurs susceptibles de réapparaître à la faveur d'une intercalation marneuse ou d'une augmentation de la proportion des éléments détritiques. Elles seront ensuite les seules à persister en faciès marin franc, d'abord sous la forme bispiralée, puis multispiralée.

En zone néritique peu profonde, le genre *Miogypsinoides* s'accommode fort bien d'une sédimentation calme favorisant l'expansion d'un faciès calcaire homogène d'âge Oligocène. Au sein du même faciès, le genre *Miogypsina* s'épanouit dès le Miocène inférieur, corrélativement à l'extinction du rameau des *Miogypsinoides*.

En ce qui concerne la limite oligo-miocène, elle apparaît moins bien tracée en zone littorale (Saucats) où elle est surtout marquée par la disparition des formes plurispiralées du genre *Miogypsina* au sommet de l'Oligocène, tandis que les formes unispiralées du même genre prolifèrent dès la base du Miocène. En zone néritique largement ouverte (Salles) cette même limite est beaucoup plus nette car elle est déterminée par l'apparition au Miocène inférieur du genre *Miogypsina*, tandis qu'à la fin de l'Oligocène seules les formes de *Miogypsinoides* s'épanouissent.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(*Centre de Géologie approfondie, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

GÉODYNAMIQUE. — *Vitesse d'accumulation des sédiments récents du Grand Lac du Cambodge, d'après le carbone 14. Corrélations stratigraphique et morphotectonique.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Carbonnel**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'auteur montre que le Grand Lac du Cambodge s'est formé, il y a environ 5 000 années, par un affaissement de la région qu'il occupe. Le phénomène est daté par mesure avec le ^{14}C.

Le Quaternaire continental du Sud de l'Indochine est en grande partie inconnu du fait de la rareté des études effectuées jusqu'ici et surtout de la quasi-absence de données paléontologiques.

La séparation de la totalité des niveaux quaternaires en « alluvions récentes » et « alluvions anciennes », introduite par les premiers géologues français qui ont fait la carte au 1/400 000 de l'Indochine [(1), (2)] repose essentiellement sur des données lithologiques et n'est pas rattachée à une stratigraphie générale du Quaternaire.

L'étude des sédiments quaternaires du Grand Lac du Cambodge nous a permis de préciser la stratigraphie des niveaux récents et du sommet des alluvions anciennes dans cette région (3). Trois couches ont été reconnues, de haut en bas :

1° *la vase actuelle*, d'une épaisseur moyenne de 1,50 m, mais pouvant dépasser 4 m;

2° *le niveau intermédiaire*, petite couche de 10 à 15 cm d'épaisseur de sable fin représentant certainement un intermède pluvial dans cette série sédimentaire;

3° *la vase ancienne*, dont le contact avec le niveau supérieur est une surface d'érosion, présentant par endroits des traces de latéritisation (sous formes de concrétions ferrugineuses) donc d'émersion. Cette argile à très fort pourcentage de kaolinite est assez fortement ferralitisée, dans sa masse, et a subi un début de diagenèse assez poussée.

Un bois d'une épaisseur de 10 cm, trouvé par carottage dans le milieu du Grand Lac, à la base de la « vase actuelle », a permis de préciser l'âge de cette formation.

Nous devons à l'obligeance du Service d'Électronique physique du Centre d'Études nucléaires de Saclay, et plus particulièrement à Mme Delibrias, le datage de ce débris végétal par le dosage du ^{14}C. L'âge donné par le radiocarbone est de 5 720 $\pm$ 300 ans avant le présent.

Ce bois repose sur le « niveau intermédiaire » représenté ici par un faciès de remaniement de la « vase ancienne » qui est surmonté de la « vase actuelle », épaisse de 180 cm à cet endroit.

Cette position stratigraphique particulière donne donc, non seulement le temps nécessaire au dépôt de 180 cm de « vase actuelle » à l'endroit considéré, mais aussi date le contact entre la « vase actuelle » et les niveaux sous-jacents. Ces résultats nous permettent les commentaires suivants :

1° *Au point de vue stratigraphique*, le bois ne peut provenir d'une couche antérieure puisque les traces de latéritisation de la « vase ancienne » supposent une émersion de cette dernière avant le dépôt du bois. L'état de « fraîcheur » de l'échantillon suppose un enfouissement rapide l'isolant des conditions oxydantes de surface qui, autrement, n'auraient pas manqué de le détruire. En effet, la très grande rareté des bois contenus dans la « vase actuelle », dans une région où les bois morts flottent souvent par dizaines en période de hautes eaux, est due justement à la faible vitesse d'accumulation des sédiments qui laissent les débris ligneux longtemps au contact des actions oxydantes.

Le bois ne peut non plus provenir d'une couche postérieure par enfoncement progressif, car les bois flottés qui tombent sur le fond du lac sont gorgés d'eau (200 à 300 % d'eau par rapport au poids sec), ce qui leur donne une densité apparente sensiblement égale à celle de la vase qui les entoure.

Nous pouvons donc considérer que le bois n'a pas subi de remaniements antérieurs ou postérieurs à la place stratigraphique qu'il occupe actuellement.

2° *Vitesse de colmatage. Érosion spécifique.* — Pour plus de sûreté nous considérons que l'âge donné par ^{14}C est de 5 000 ans avant le présent. L'épaisseur moyenne de la « vase actuelle » étant au maximum de 1,5 m sur l'ensemble du Grand Lac, la *vitesse moyenne d'accumulation* est donc de 0,30 mm par an pour l'ensemble du bassin.

Pour une valeur de 0,3 mm de dépôt par an et en prenant 1,5 pour densité de la vase, nous arrivons à deux nombres extrêmes pour l'érosion spécifique de l'ensemble des bassins versants : 20 et 60 t/km^2/an, suivant qu'on considère la superficie du lac à l'étiage ou aux hautes eaux. Une moyenne de 40 t/km^2/an paraît être une valeur correcte pour l'érosion spécifique. Rappelons que l'ensemble des bassins versants du Grand Lac totalise une surface de 68 000 km^2.

En supposant une densité de 2,4 pour le matériel sec, la hauteur de terre annuellement érodée depuis 5 000 ans, serait en moyenne de 0,0165 mm pour l'ensemble des bassins.

3° *Corrélation stratigraphique.* — Dans une récente Note ([1]), E. Saurin établit l'âge absolu des terrasses marines de la côte sud-vietnamienne. D'après ces résultats la base de la « vase actuelle » du Grand Lac et peut-être même le « niveau intermédiaire » serait contemporains de la terrasse de + 4 m, datée de 5 000 ans, donc contemporains du maximum de la transgression flandrienne. La totalité des alluvions anciennes serait antérieure au Flandrien. Une émersion générale du Sud-Indochinois avec

ferralitisation de sa surface aurait précédé le dépôt des « alluvions récentes ».

Le Grand Lac, tel qu'il existe actuellement, aurait donc au maximum 5 000 ans. Il serait dû à un léger affaissement de la zone comprise au Nord de la ligne de collines de Kompong Chhnang, qui aurait elle-même favorisé la création du lac en formant seuil. Rappelons que la surface d'étiage du Grand Lac se trouve actuellement à + 0,80 m d'altitude absolue, alors que Phnom-Penh se trouve aux environs de + 12 m.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) E. SAURIN, *Bull. Serv. Géol. Indochine*, 23, n° 1, Hanoï, 1935.

(2) J. GUBLER, *Bull. Serv. Géol. Indochine*, 22, n° 2, Hanoï, 1935.

(3) J. P. CARBONNEL, *Cahiers du Pacifique*, 1963.

(4) E. SAURIN, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, 1963, p. 14-16.

(*Laboratoire de Géologie dynamique, Sorbonne et Mission de Sédimentologie, Cambodge.*)

VOLCANOLOGIE. — *Les manifestations volcaniques de l'île de la Possession (archipel des Crozets)*. Note (*) de MM. **Philippe Dreux** et **Jean-M. Rémy**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'île de la Possession dans l'archipel des Crozets mesure 28 × 15 km et culmine au pic de Mascarin, 934 m (lat. 51°45'E; long. 46°25'S). A peu près inconnue, cette île a été explorée dernièrement par la Mission 1961-1962 des Terres Australes françaises et divers documents rapportés (Ph. Dreux) permettent d'en tracer les principaux caractères géologiques.

L'île est entièrement formée de matériaux volcaniques émis au cours de trois phases d'activité qui se sont succédées chronologiquement.

On observe tout d'abord un substratum formé par l'empilement de coulées de 5 à 20 m d'épaisseur, formées de laves massives ou scoriacées. Ces coulées pendent légèrement vers la mer; elles n'apparaissent pas avoir une origine fissurale et ce qu'on en observe aujourd'hui ne constitue pas une relique d'un « trapp » qui aurait primitivement couvert une surface infiniment plus grande. Plus vraisemblablement, ces coulées semblent avoir été émises par un appareil qui coïnciderait assez exactement avec le relief du mont du Mischief, situé dans la partie Ouest de l'île. Tous les matériaux émis au cours de cette phase sont de nature basaltique et ne présentent pas d'altération marquée.

Au terme de cette première phase d'activité, on observe la mise en place d'extrusions de roches grenues (monzonite et syénite à feldspathoïde) aux abords Sud-Est du mont Mischief. Ces roches grenues traversent les coulées basaltiques et aucune observation ne permet pour l'instant de noter la présence de phénomènes de contact.

Une deuxième phase volcanique est responsable de petits appareils (mont Branca, Morne Rouge, etc.) dont l'édification a été accompagnée de dynamismes explosifs : jets de scorie, bombes, et d'un système filonien important. Ces diverses manifestations recoupent toutes les formations antérieures et les laves sont des basaltes ankaramitiques ou des ankaramites.

Enfin, une dernière phase (basaltique ?), localisée dans l'Ouest de l'île (mont des Cratères), aurait émis quelques coulées : Grande Coulée vers le Nord, Petite Coulée vers le Sud et peut-être les Branloires.

En annexe à cette activité volcanique, nous signalerons la présence d'un certain nombre de dépressions circulaires (mont Jules Verne au Nord, plateau de l'Au-Delà au Sud), ou linéaires (Branloires, Petite et Grande Coulée) dont l'origine peut être due à l'érosion, par exemple glaciaire, mais que nous sommes tentés d'interpréter comme le résultat de dynamismes volcaniques d'effondrement. Dans cette hypothèse, ces phéno-

mènes seraient postérieurs aux grandes coulées inaugurales et antérieurs à la deuxième phase volcanique.

En résumé : l'activité volcanique de l'île de la Possession se décompose de la façon suivante :

1° édification d'un appareil surbaissé formé de coulées basaltiques;

2° intrusions de roches grenues (monzonite, syénite à feldspathoïde);

3° phase d'effondrement ?

4° activité mineure et localisée souvent explosive, responsable de petits appareils ou de dykes (basaltes ankaramitiques, ankaramite);

5° émission de quelques coulées de vallée (basalte ?).

Nous retrouvons ainsi un type d'activité volcanique et des associations pétrographiques qui montrent, malgré quelques particularités, l'appartenance de cette île à la province volcanique des Kerguelen et Amsterdam.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(*Faculté des Sciences de Montpellier, Géologie générale.*)

GÉOPHYSIQUE APPLIQUÉE. — *Comparaison des champs telluriques sur le massif granitique du Morvan et sur le bassin sédimentaire attenant.* Note (*) de M. **Mohammad Fatemi**, présentée par M. Jean Coulomb.

Une campagne de mesures telluriques sur le massif granitique du Morvan a pu y mettre en évidence une polarisation du champ tellurique plus marquée encore que celle qu'on constate à Garchy et aux environs, sur les terrains sédimentaires. De plus, la direction privilégiée de polarisation, approximativement Nord-Sud à Garchy, est presque Est-Ouest sur le massif. Par ailleurs, le champ tellurique est comparativement beaucoup plus intense sur le granite que sur le sédimentaire.

Pour étudier le comportement du champ tellurique, une station fixe servant de base a été installée au Château Argoulois, au centre du massif granitique du Morvan.

Les variations telluriques ont été enregistrées simultanément, suivant les directions Nord-Sud et Est-Ouest magnétiques, à cette base et en différentes stations situées sur le massif ou sur le bassin sédimentaire qui le borde du côté occidental. Les résultats obtenus sur une vaste étendue couvrant l'une et l'autre des deux régions démontrent l'existence d'une forte polarisation que la figure 1, par exemple, fait apparaître de façon très évidente. La direction moyenne de cette polarisation diffère légè-

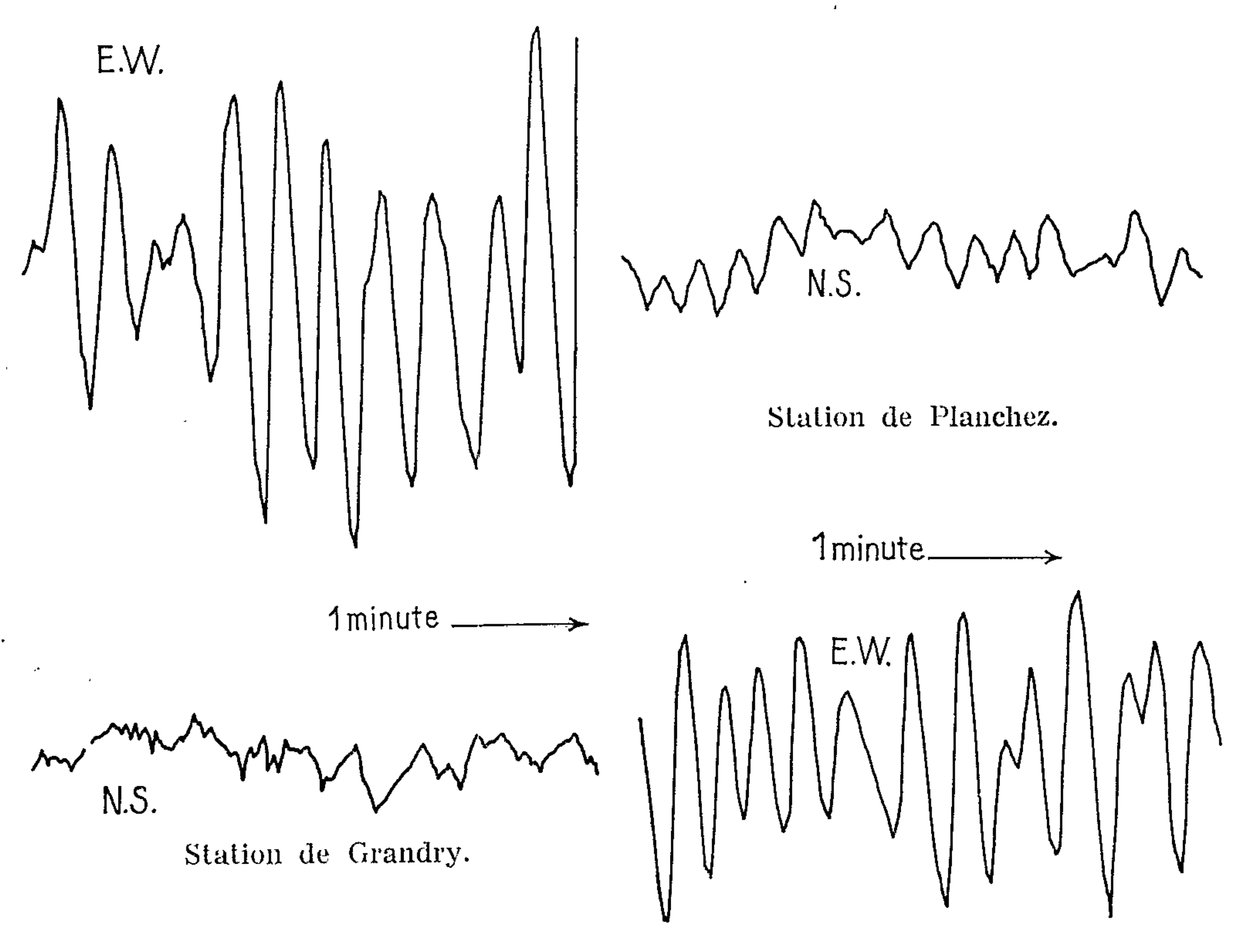


Fig. 1.

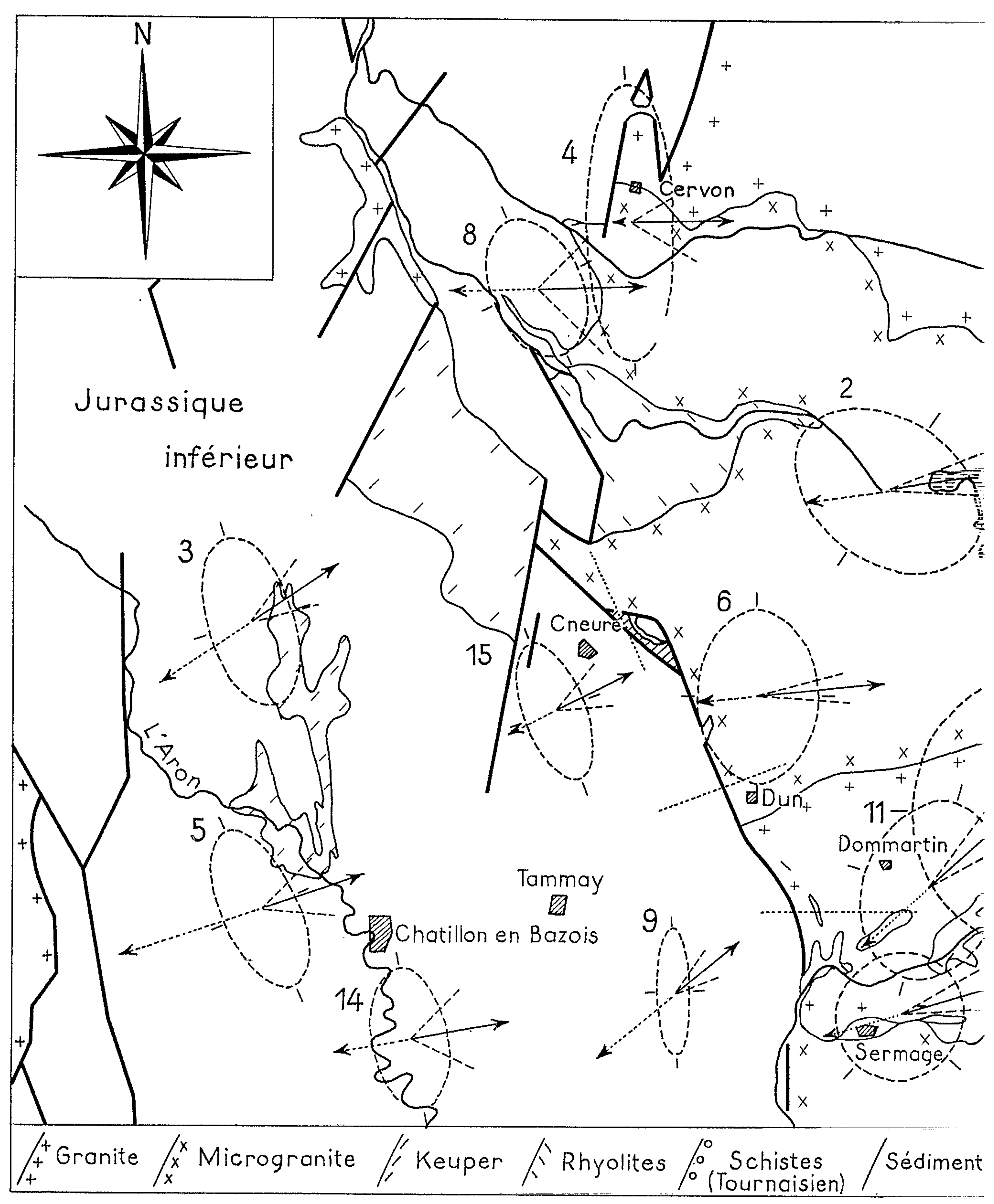

N
Jurassique
inférieur
L'Aron
Cervon
Cneuré
Dun
Dommartin
Tammay
Chatillon en Bazois
Sermage
1
2
3
4
5
6
8
9
11
14
15
Granite
Microgranite
Keuper
Rhyolites
Schistes
(Tournaisien)
Sédiment

Fig. 2.

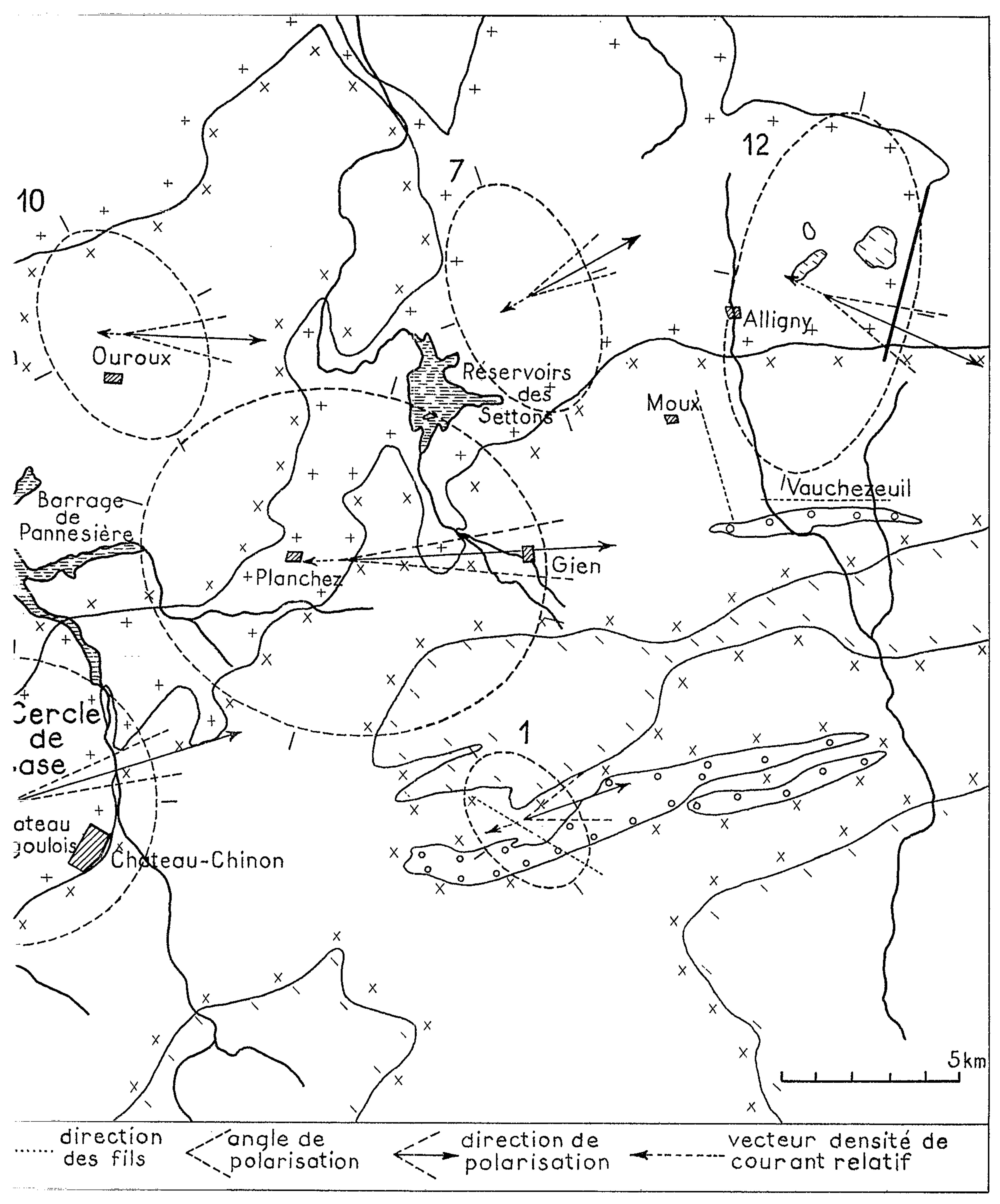

10
Ouroux
7
Réservoirs
des
Settons
12
Alligny
Moux
Vauchezeuil
Barrage
de
Pannesière
Planchez
Gien
Cercle
de
ase
ateau
oulois
Château-Chinon
1
5km
direction
des fils
angle de
polarisation
direction de
polarisation
vecteur densité de
courant relatif

Fig. 2.

rement d'un point à l'autre par suite d'anomalies topographiques et géologiques locales. Mais ces différences demeurent assez petites. Dans l'ensemble, la direction générale de polarisation ne s'écarte nulle part très sensiblement de la direction N 76°E, de sorte qu'on peut dire qu'elle est approximativement normale à la plus grande dimension du massif.

Dans la plupart des stations situées sur granite, les deux enregistrements obtenus présentent rarement une allure similaire. Cependant on constate toujours une corrélation suffisante entre les variations Est-Ouest respectivement enregistrées à la base et aux stations du Morvan ou du bassin sédimentaire.

La figure 2 représente les « ellipses telluriques », construites en convenant que l'ellipse de la base est un cercle de rayon unitaire. On sait que l'aire des ellipses est en relation étroite avec l'intensité relative du champ tellurique. On constate donc, d'une façon globale, que le champ tellurique est nettement plus intense sur le Morvan que sur le sédimentaire, puisqu'il en est ainsi de l'aire des ellipses. Le rapport des aires s'élève jusqu'à 35 (valeur maximale observée entre les stations 13 et 9).

Le changement brusque de l'aire et de l'orientation des ellipses de part et d'autre de la frontière Ouest du massif indique l'existence d'une faille.

Les ellipses du sédimentaire sont plus allongées que celles obtenues sur le granite et sont orientées à peu près parallèlement au massif. Comme la résistivité du sol est à peu près la même, qu'il s'agisse de la direction Nord-Sud et de la direction Est-Ouest, l'allongement des ellipses, qui traduit l'augmentation de la valeur relative du champ, signifie aussi un accroissement de la densité de courant. Il en résulte donc que, dans cette région, les courants telluriques superficiels ont tendance à circuler autour du massif granitique du Morvan.

En règle générale, il faut connaître les quatre coefficients des relations fondamentales pour pouvoir déterminer le champ instantané aux différentes stations. Mais, dans le cas particulier d'une forte polarisation, du fait que les lignes de courant se concentrent toujours à l'intérieur d'un petit angle, il suffit d'adopter la bissectrice approximative de cet angle comme ligne de courant instantanée en chaque station. On peut alors indiquer le vecteur champ correspondant suivant cette direction, diviser sa valeur relative par la résistivité apparente locale, obtenir ainsi le vecteur densité de courant correspondant.

Les stations 4, 10 et 7 dans la partie Nord du massif se signalent par une densité de courant particulièrement petite, traduisant l'existence d'une circulation transversale très diminuée.

(*) Séance du 29 juillet 1963.

(*Centre d'Études géophysiques, 16, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.*)

MAGNÉTISME TERRESTRE. — *Influence de la pression sur l'aimantation isotherme rémanente de roches naturelles.* Note (*) de MM. **Joseph Cohen** et **Paul Mollard**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons étudié des basaltes du Miocène provenant de la Condamine dans la Loire. Ces basaltes contiennent 2 à 3 % de TiO_2 combiné avec 4 à 6 % de Fe_2O_3 et 3 à 4 % de FeO.

Après chaque traitement les roches ont été désaimantées par un champ magnétique alternatif décroissant à partir de H = 120 Oe et soumises à l'action d'un champ magnétique. Elles acquièrent une aimantation rémanente induite (A. R. I.) reproductible que nous prendrons comme état initial. Cet état est parfaitement reproductible.

L'aimantation rémanente induite, après une désaimantation par un champ magnétique alternatif, ne dépend que de la valeur maximale H du champ magnétique appliqué à la roche. Cette A. R. I. se conserve tant que le champ magnétique varie entre zéro et H. Si l'on inverse la direction du champ par rapport à l'A. R. I., celle-ci diminue proportionnellement à la valeur — H′ du champ maximal appliqué en sens inverse. Nous pouvons décrire plusieurs cycles reproductibles en soumettant la roche à des champs magnétiques croissants et décroissants entre deux valeurs + H et — H du champ (*fig.* 1).

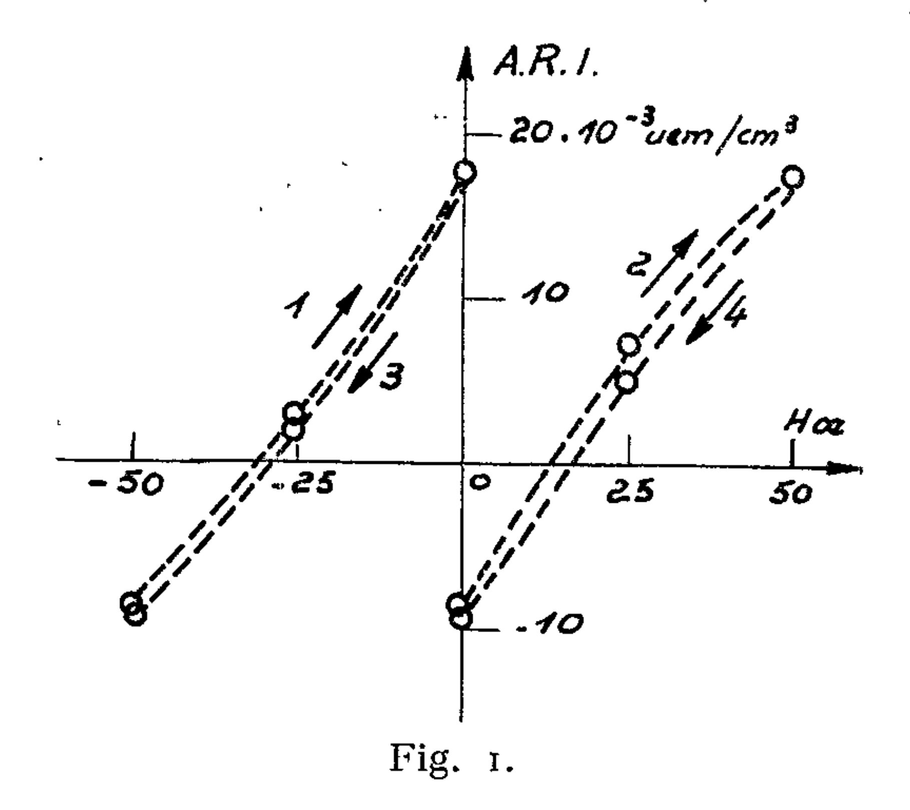


Fig. 1.

Considérons maintenant une roche qui possède une A. R. I. après avoir été désaimantée par un champ magnétique alternatif. Si on la soumet dans un champ magnétique nul à une compression croissante dans le sens de l'aimantation on constate que l'A. R. I. décroît progressivement pour tendre vers zéro (*fig.* 2). La valeur de l'aimantation résiduelle ne dépend que de la valeur maximale de la pression exercée sur la roche dans le sens de l'aimantation.

Appliquons à une roche qui possède une A. R. I., une compression et un champ magnétique croissant tous les deux dirigés dans la même direction. L'A. R. I. ainsi obtenue ne dépend pas de l'ordre dans lequel on applique le champ et la compression pourvu que leur action soit simul-

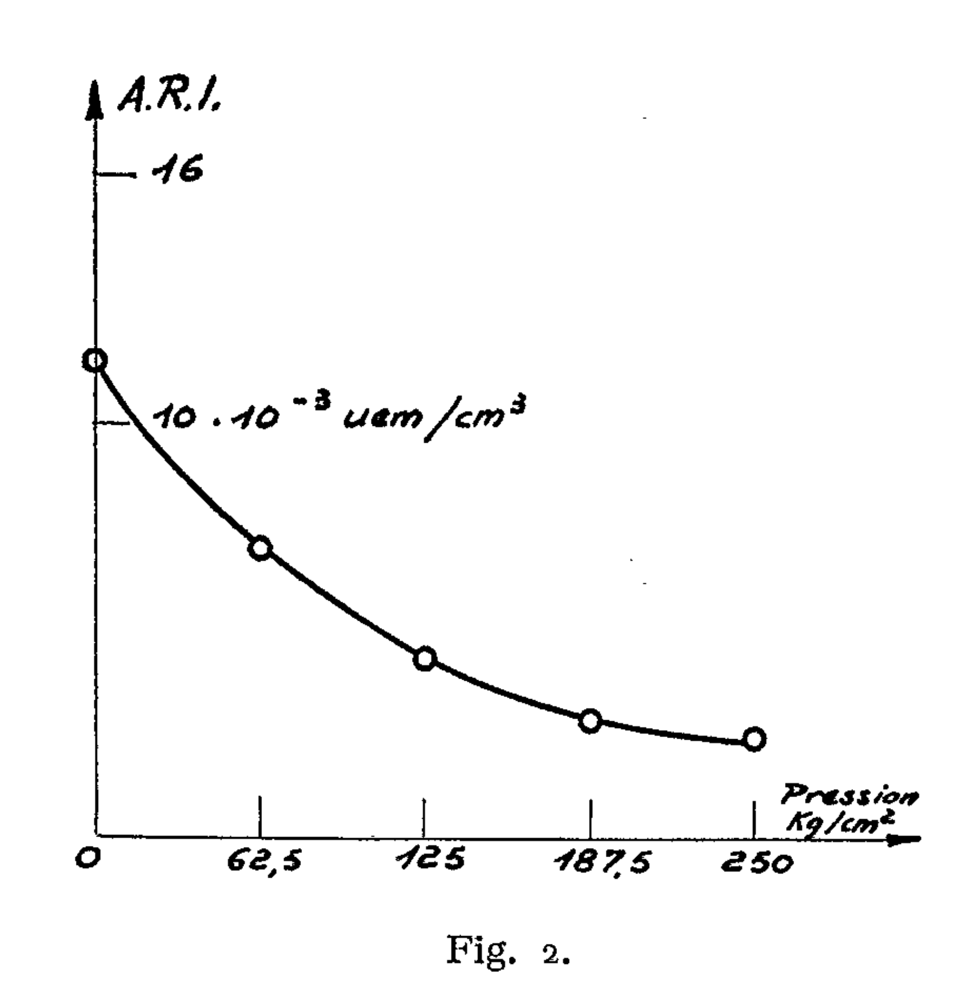


Fig. 2.

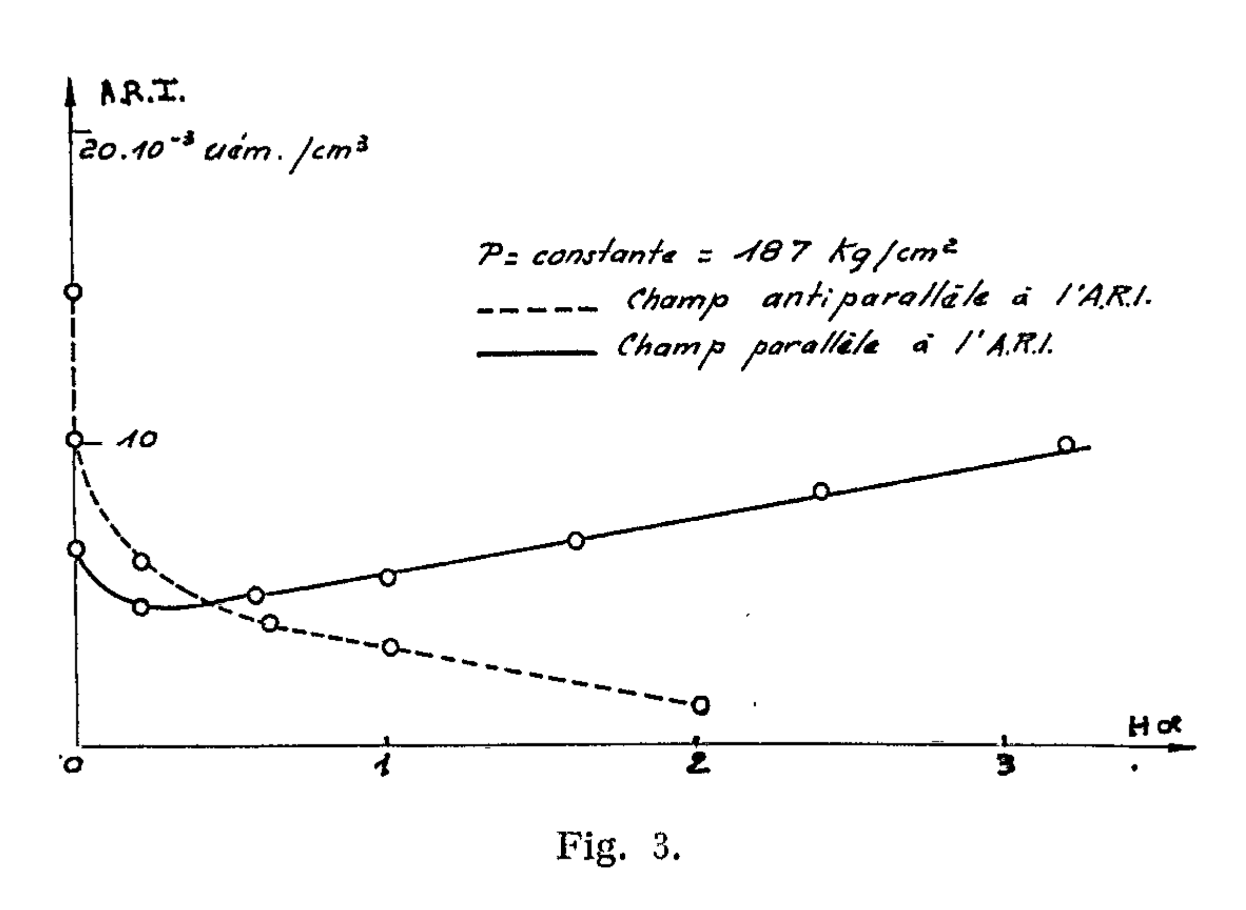


Fig. 3.

tanée. Nous avons porté dans la figure 3, l'A. R. I. obtenue en faisant croître le champ magnétique maximal appliqué pour une valeur donnée de la pression.

On peut distinguer sur la figure 3 deux régions : Une partie initiale incurvée et une partie linéaire proportionnelle au champ magnétique appliqué. La pente de la partie linéaire conserve sa valeur absolue mais devient négative quand on inverse la direction du champ magnétique.

On peut diminuer la partie incurvée en soumettant au préalable la roche à une compression élevée dans un champ nul. L'A. R. I. varie alors proportionnellement au champ magnétique maximal appliqué (*fig.* 4).

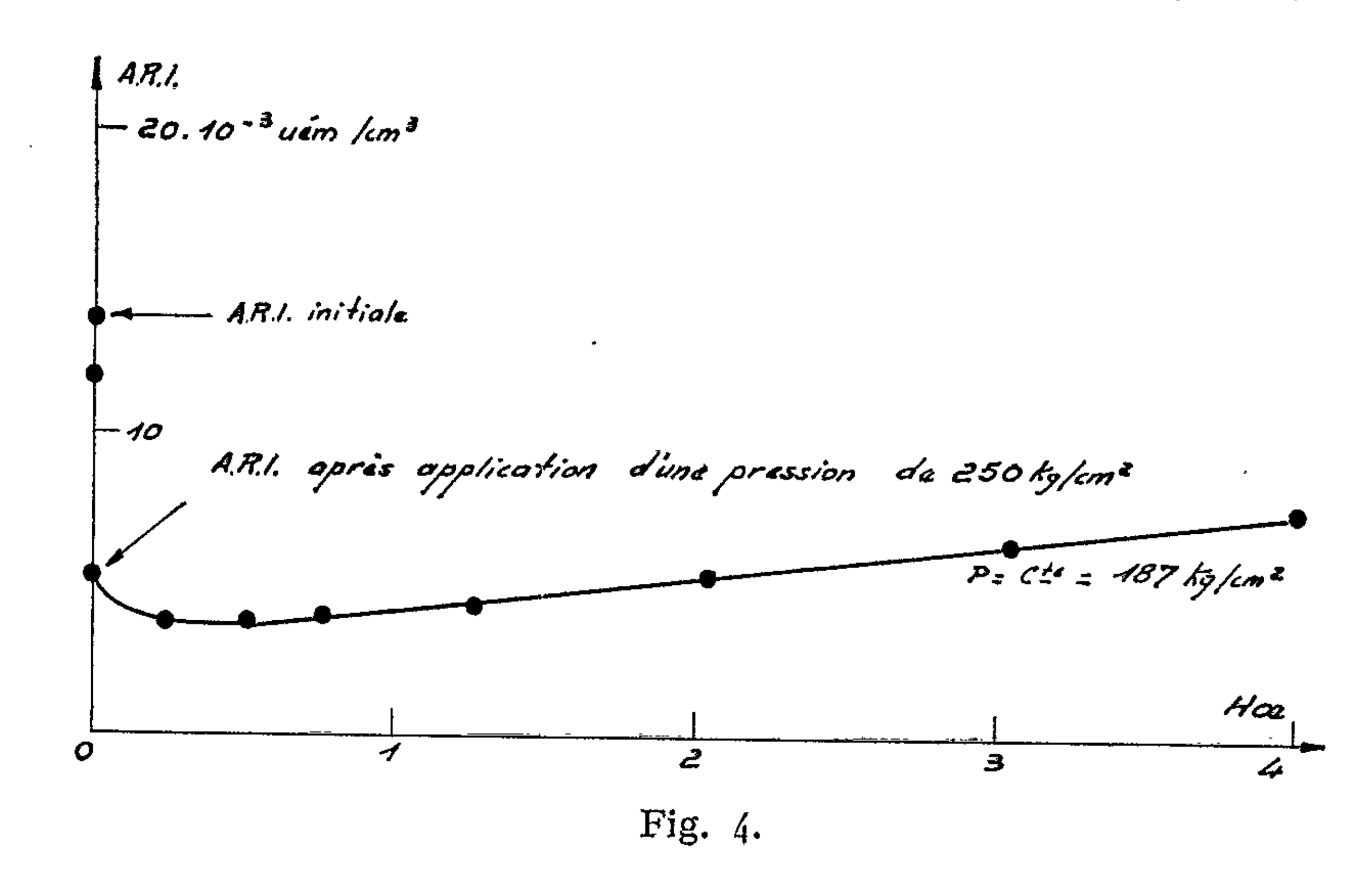


Fig. 4.

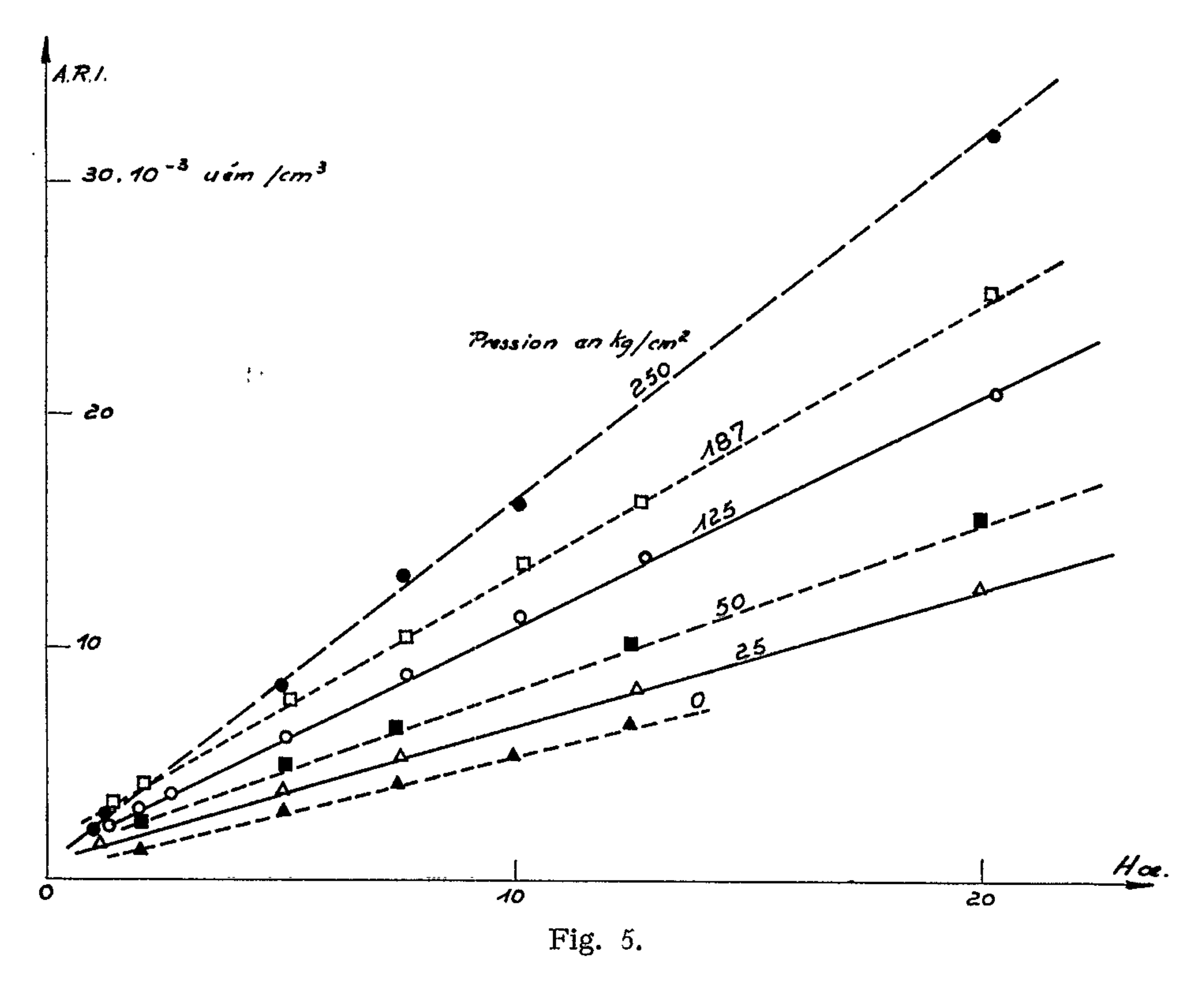


Fig. 5.

Pour éliminer l'influence de l'A. R. I. on peut aussi utiliser une roche désaimantée par un champ magnétique alternatif décroissant. Si l'on soumet la roche à des champs magnétiques croissants en présence d'une pression donnée, elle acquiert une A. R. I. proportionnelle à la valeur du

champ magnétique appliqué ainsi qu'en témoignent les courbes de la figure 5.

La pente de ces droites dépend de la valeur de la pression appliquée. Dans la figure 6 nous avons porté les valeurs des pentes de ces droites en fonction de la pression exercée sur la roche. La pente de ces droites

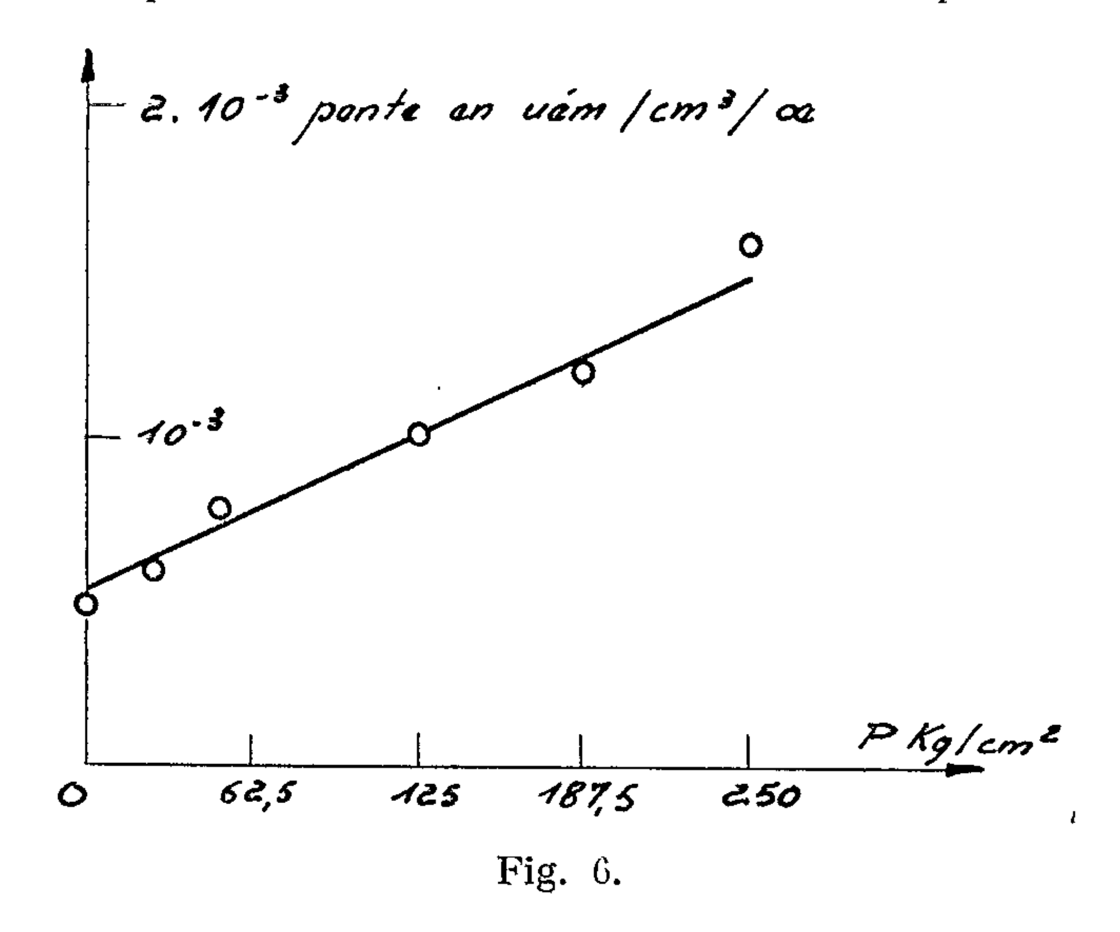


Fig. 6.

varie suivant une loi linéaire en fonction de la pression et nous pouvons représenter l'A. R. I. par une formule du type

$$\text{A. R. I.} = (\text{A.} + \text{B. P.})\,\text{H}$$

pour H compris entre 0 et 20 Oe et P compris entre 0 et 250 kg/cm².

Les coefficients A et B pour la roche considérée ont respectivement pour valeur

$$\text{A} = 0{,}56.10^{-3}\ \text{u. é. m./cm}^3\text{/Oe},$$
$$\text{B} = 3{,}7.10^{-6}\ \text{u. é. m./cm}^3\text{/Oe kg/cm}^2$$

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal,*
B. P. nº 319, *Grenoble*.)

ZOOLOGIE. — *Précisions sur le déterminisme de la diapause d'*Allolobophora icterica *Savigny.* (*Oligochète*, Lumbricidæ). Note (*) de M. **Michel Saussey**, présentée par M. Louis Fage.

La perte de segments postérieurs provoque au printemps et en été l'entrée en diapause d'*Allolobophora icterica.*

Les facteurs qui déterminent la diapause des Lombriciens restent discutés. Pour Avel ([1]), *Allolobophora terrestris* Sav. f. *typica* et *Allolobophora terrestris* f. *longa* Ude connaissent, au printemps, une diapause spontanée indépendante des principaux facteurs du milieu (humidité, température, alimentation). Michon ([2]), dans une étude expérimentale de la diapause chez *A. terrestris* Sav. f. *typica* et f. *longa* Ude, *A. chlorotica* Sav., *A. caliginosa* Sav. f. *typica* et f. *trapezoides* Dugès, *Eisenia rosea* Sav., constate qu'en milieu saturé d'humidité « aucun des animaux correspondant aux six formes étudiées, à aucun moment de la vie, n'est entré en diapause »; au contraire, une dessiccation ménagée de la terre où les vers sont élevés provoque régulièrement la diapause. Gallissian ([3]) retrouve chez *Eophila dollfusi* Tétry la diapause spontanée et la diapause provoquée par dessiccation du sol.

L'étude de la diapause entreprise depuis plusieurs années sur *Allolobophora icterica* a déjà mis en évidence le comportement très différent de ces Oligochètes suivant qu'ils sont entiers ou amputés dans la région caudale ([4]). Les individus entiers s'enroulent isolément quand la terre est soumise à une dessiccation ménagée, mais la réhydratation du milieu d'élevage amène régulièrement leur réveil; il s'agit, en fait, d'une simple quiescence, non déterminée par une anhydrobiose, la teneur en eau des individus entiers enroulés restant très voisine de celle des vers actifs. Dans le cas d'individus amputés, la réhydratation du sol reste, au contraire, inefficace : il n'y a plus quiescence mais véritable diapause pendant laquelle le régénérat s'édifie. Ce comportement est général, la régénération en phase active ([5]) ne survenant que dans des conditions de milieu très spéciales qui seront précisées ultérieurement.

Il existe donc des comportements divers suivant les espèces et peut-être même suivant les races géographiques d'une même espèce.

Les observations et les recherches expérimentales réalisées dans les conditions naturelles sur *A. icterica* permettent d'apporter des précisions sur le déterminisme de la diapause chez cette espèce.

A. *Observations dans les conditions naturelles.* — Elles ont été faites à Tollevast (Manche) depuis plusieurs années, dans des prairies naturelles. Au cours des printemps et des étés humides, les vers entiers restent actifs; au cours des années sèches, ils entrent en quiescence. En fonction des

variations de l'humidité du sol, leur immobilité peut être de quelques jours ou persister plusieurs mois. Plusieurs quiescences peuvent se succéder au cours de la même saison. Pendant les étés secs, de nombreux vers actifs peuvent être récoltés dans l'angle d'une prairie au voisinage d'une source tandis que, partout ailleurs, les Lombriciens sont enroulés. Par contre, de juin à septembre, et dans des conditions d'humidité favorables à l'activité d'individus entiers, des vers ayant perdu des segments dans la région caudale s'enroulent « *spontanément* » et régénèrent. Ainsi, le 22 juillet 1963, sur 500 *A. icterica*, 493 étaient en activité et 7 en diapause, chacun des vers enroulés montrant un début de régénérat.

B. *Recherches expérimentales dans les conditions naturelles.* — Pour étayer les observations rapportées ci-dessus, j'ai entrepris un travail expérimental dans les conditions naturelles qui, seules, offrent aux vers des conditions normales d'habitat et d'alimentation. Plusieurs années successives, à de multiples reprises, j'ai enterré dans une prairie des cadres en bois de 1 m de côté et 80 cm de hauteur, ouverts à leur partie inférieure et obturés à leur extrémité supérieure par une soie à mailles fines qui empêche les évasions ou l'action d'animaux prédateurs. Les cadres sont mis en place autour d'un parallélépipède de terrain de 80 cm de côté, haut de 60 cm. L'espace resté libre entre le sol et les parois du cadre est soigneusement comblé avec de la terre. Sur un tel carré de terrain sont lâchés des *A. icterica* provenant de la même prairie.

L'humidité est entretenue à un taux élevé par des arrosages bi-quotidiens, la température étant contrôlée journellement.

Dans ces conditions, en été : les vers entiers restent tous en activité. Les vers amputés entrent « *spontanément* » en diapause, au plus tôt trois semaines après la perte des segments postérieurs et régénèrent. Entre autres exemples, le 2 juillet 1963, 300 *A. icterica* jeunes et adultes ont été récoltés, 150 laissés intacts, 150 amputés au milieu du corps. Les 300 Lombriciens ont été mis en élevage le même jour. Le 5 août, au bout de cinq semaines, 100 vers sur les 150 amputés étaient en diapause et régénéraient; aucun individu entier n'était enroulé. Du 2 juillet au 5 août, durée de l'expérience, la température du sol à 10 cm de profondeur, relevée tous les matins à 9 h, avait oscillé entre 17 et 19,7°C.

En hiver : un essai a été fait pendant les mois de janvier et de février 1962. Au bout de ces deux mois, aucun Lombricien, qu'il soit entier ou amputé au milieu du corps, n'était enroulé; aucun cas de régénération n'a été observé. La température du sol à 10 cm de profondeur atteignait alors rarement 5°C.

Conclusion. — Dans des conditions naturelles d'habitat et d'alimentation, l'*humidité du sol étant maintenue à un degré élevé*, les *A. icterica* amputés dans la région caudale entrent « *spontanément* » en diapause et régénèrent pendant l'été. En hiver, ils restent actifs sans régénérer.

Cette diapause propre aux Lombriciens amputés est provoquée par l'amputation mais la lésion subie dans le territoire caudal n'induit l'enroulement qu'au printemps ou en été. Les vers amputés pendant cette période entrent en diapause et régénèrent rapidement; ceux qui sont amputés en hiver paraissent attendre l'été suivant pour s'enrouler. Un certain seuil thermique semble donc indispensable pour que l'amputation provoque la diapause. En outre, j'ai déjà démontré ([6]) que la diapause et la régénération postérieure simultanée étaient facilitées expérimentalement par ablation des centres nerveux antérieurs. La diapause régénératrice paraît bien s'accompagner de modifications au niveau des cellules neurosécrétrices du cerveau : vidange et blocage de certains éléments neurosécréteurs ([7]); elle pourrait exprimer la réponse des centres nerveux à la section de la chaîne ganglionnaire ventrale. De nouvelles expériences, actuellement en cours, apporteront sans doute une réponse à ce problème.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

([1]) *Bull. Biol. Fr., et Belg.*, 63, 1929, p. 149.

([2]) *Thèse de Doctorat*, Société française d'Imprimerie et de Librairie et Imprimerie Marc Texier Réunies, Poitiers, 1954.

([3]) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3403.

([4]) *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2411.

([5]) *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3119.

([6]) *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1363.

([7]) *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4078.

(Laboratoire de Zoologie, Faculté des Sciences, Caen.)

PROTISTOLOGIE. — *Quelques particularités de l'ultrastructure d'*Entosiphon sulcatum *(Duj.) Stein, Flagellé Euglénien.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Mignot**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Cet Euglénien possède un siphon, organe en forme de cornet constitué par trois baguettes faites d'un faisceau de fibres tubulaires de 200 à 250 Å de diamètre et par un faisceau fibrillaire complexe. Il y a quatre blépharoplastes pour les deux flagelles qui renferment chacun un matériel intraflagellaire annexe de structure très particulière. Le cytoplasme contient des trichocystes.

Entosiphon est un petit Euglénien incolore, de 25 à 30 μ de long sur 12 à 15 μ de large, classé parmi les *Peranemaceæ* par les différents auteurs qui y ont tous remarqué un organe en forme de cornet, occupant une grande partie de la cellule et qu'ils ont appelé « siphon ». Deux flagelles s'échappent d'une dépression antérieure; le plus court, locomoteur, se dirige vers l'avant, le plus long devient récurrent. Les déplacements se font sans métabolie.

De section elliptique, la cellule est parcourue longitudinalement par des sillons plus ou moins profonds dont le nombre varie selon les auteurs : Dangeard (1) en compte 8, Lackey (2) de 6 à 12, tandis que Hollande (3) en représente 12, nombre que nous avons trouvé le plus fréquemment (*fig.* 1). Sans présenter ici les replis caractéristiques des Eugléniens [De Haller (4), Roth (5), Gibbs (6)], l'enveloppe cellulaire a cependant une structure voisine de celle décrite chez ceux-ci : à l'extérieur une membrane à deux feuillets de 30 Å d'épaisseur chacun, séparés par un espace de 40 Å environ, doublés intérieurement par une couche granuleuse homogène de 200 Å. C'est au contact de cette couche, et de préférence au fond des sillons que sont situées des fibres tubulaires de 200 Å de diamètre en moyenne (*fig.* 2), semblables à celles décrites chez de nombreux Protozoaires. Un peu plus

Explication des figures.

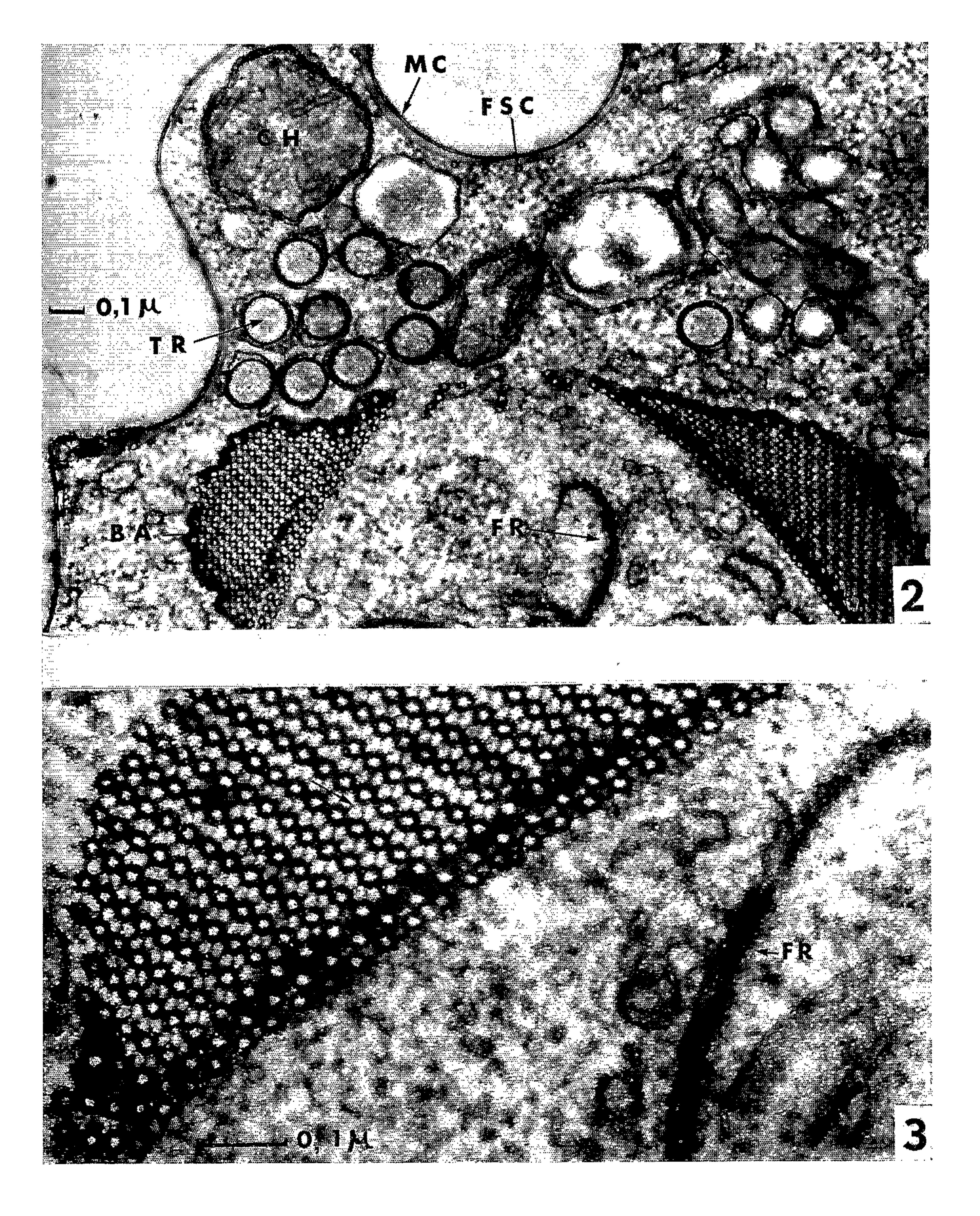
Fixation : Os O_4; inclusion : Epon; constrastant : acétate d'uranyle. Microscope électronique : Siemens Elmiskop 1.

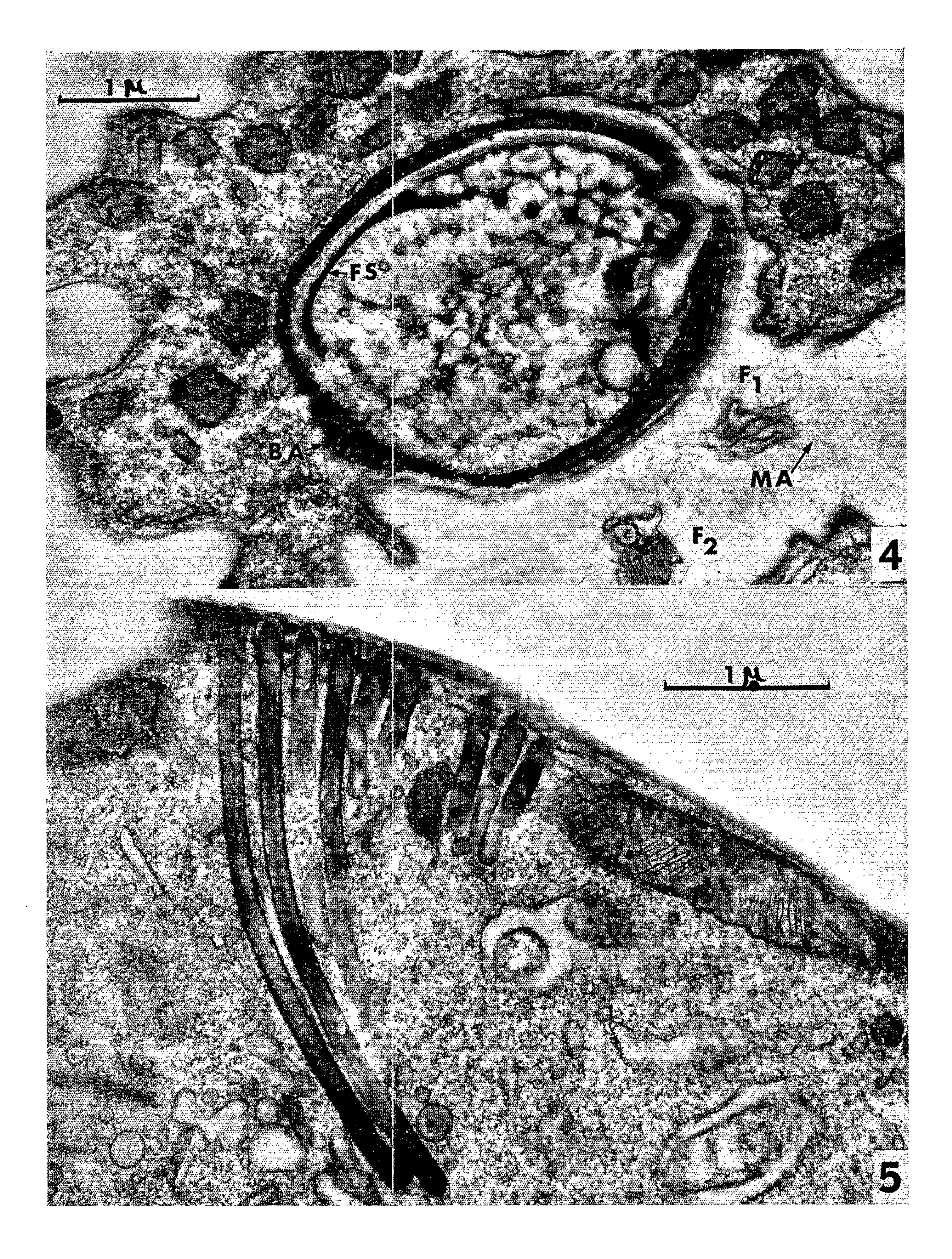
Fig. 1 (G × 16 500). — Coupe transversale intéressant la partie basale du goulot (GO), le siphon et la vacuole pulsatile (VP). Remarquer les 12 sillons dont deux toujours plus profonds, la position périphérique des mitochondries (CH), la différence de structure des deux flagelles. Ba, baguette fibrillaire du siphon; ER, ergastoplasme; F 1, flagelle locomoteur; F 2, flagelle récurrent; FR, fibres rayonnantes; FS, fibre supplémentaire; MI, matériel intraflagellaire; TR, trichocyste.

Fig. 2 (G × 55 000). — Coupe transversale montrant la structure de la membrane cellulaire (MC) et des trichocystes (TR). FSC, fibres sous-cuticulaires.

Fig. 3 (G × 160 000). — Portion de la baguette du siphon coupée transversalement montrant la disposition régulière des fibres unies entre elles par des fibrilles (flèche); aucune membrane n'entourant l'ensemble.


1 μ
C H
TR
B A
F S
F R
E R
F2
MI
F1
GO
V P
1


MC
FSC
CH
0,1 μ
TR
BA
FR
2
FR
0,1 μ
3


1 μ
FS
BA
F1
MA
F2
4
1 μ
5

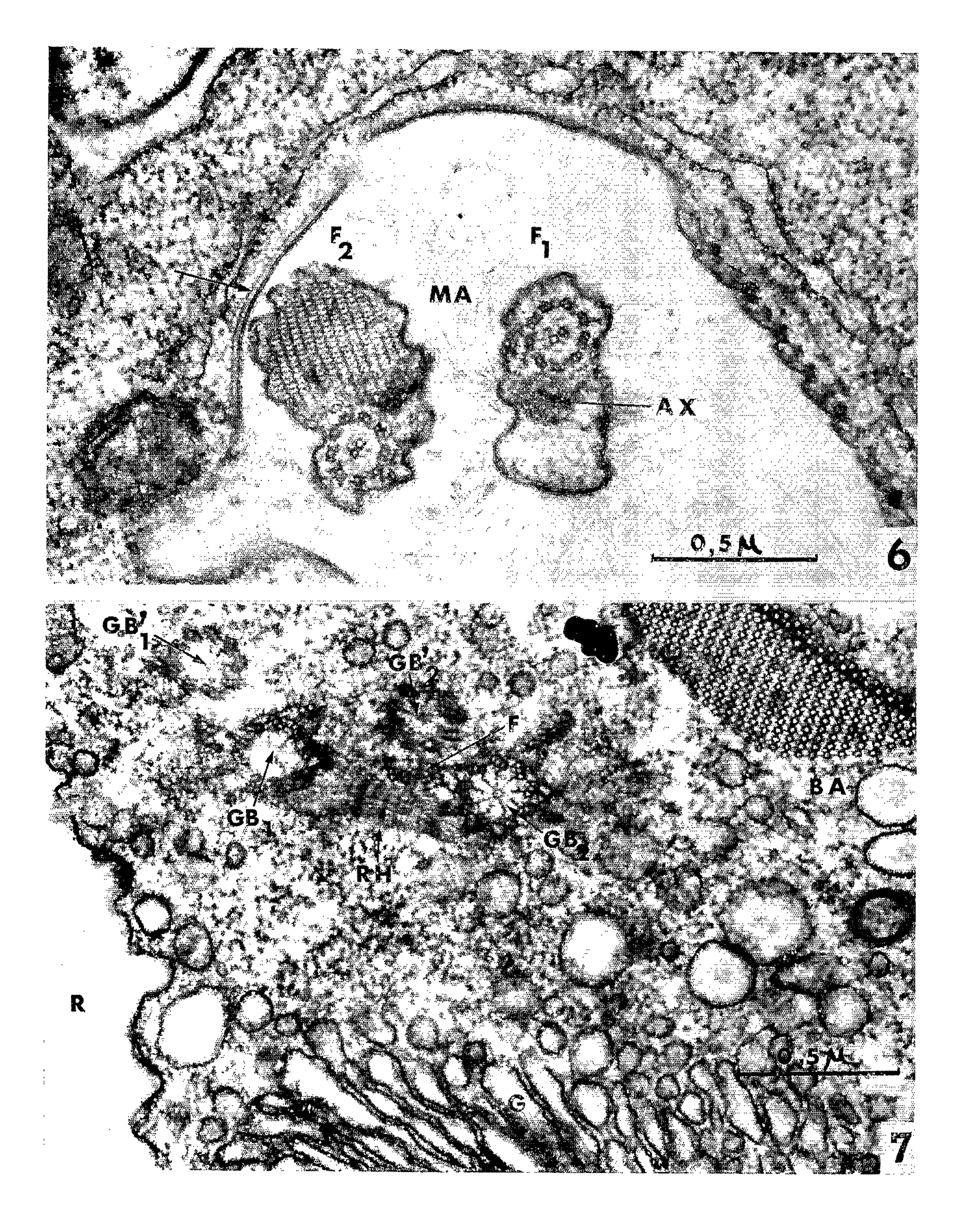

F2
F1
MA
AX
0,5 µ
6
GB'1
GB'2
F
BA
GB1
GB2
RH
R
G
0,5 µ
7

Fig. 4 (G × 25 000). — Coupe transversale intéressant la partie antérieure du siphon. La fibre supplémentaire (FS) donne naissance à un réseau fibrillaire complexe. MA, mastigonèmes.

Fig. 5 (G × 30 000). — Batterie de trichocystes.

Fig. 6 (G × 60 000). — Coupe transversale des flagelles à l'intérieur du goulot. Remarquer les différences structurales du matérial intraflagellaire. Les parois du goulot conservent la structure de la membrane cellulaire (flèche). AX, axe osmiophile.

Fig. 7 (G × 60 000). — Coupe transversale de la base du réservoir montrant les grains basaux dédoublés (GB 1, GB′ 1, GB 2, GB′ 2), unis par un rhizoplaste strié périodiquement (RH). G, Golgi; R, réservoir.

profondément, mais toujours orientés parallèlement à la membrane s'étalent des saccules ergastoplasmiques (*fig.* 1).

Dans sa partie antérieure, la cellule se creuse en une sorte de cuvette, dont le fond, soulevé en un mamelon au point d'affleurement du siphon, s'enfonce ensuite dans le cytoplasme pour former le goulot (dont les parois conservent la structure de la membrane cellulaire) puis le réservoir.

Les deux flagelles prennent naissance dans la partie profonde du réservoir, un peu latéralement, à partir de grains basaux enfoncés dans le cytoplasme. Ces blépharoplastes sont réunis par un rhizoplaste strié transversalement (période de 600 à 700 Å) qui vient s'appuyer ensuite sur le siphon. Près de ces grains basaux se trouvent aussi quelques fibres tubulaires. Une particularité à noter, c'est l'existence apparemment permanente de blépharoplastes doubles, fait déjà remarqué en Microscopie optique par Lackey ([2]) et par Hollande ([3]) et que nos observations au microscope électronique permettent de confirmer. En effet, nos coupes comportent toujours deux centrosomes supplémentaires; nous les avons rencontrés souvent dans la même position, non réunis par un rhizoplaste et orientés dans une direction voisine de celle des blépharoplastes normaux (*fig.* 7). Bien que parfois très rapprochés l'un de l'autre, les flagelles restent toujours séparés. Un peu au-delà de la paroi du réservoir, leur diamètre s'accroît pour laisser place, en dehors du système fibrillaire maintenant bien connu [Gibbons et Grimstone ([7])], à un matériel annexe d'aspect différent dans les deux flagelles. Il est constitué dans le flagelle antérieur par une sorte de cylindre parallèle à l'axe (*fig.* 1 et 6), structure rappelant celle décrite par Roth ([5]) chez *Peranema trichophorum* (mais le diamètre du cylindre est ici inférieur et non supérieur à celui des fibres, 0,17 pour 0,20 μ). Sa structure précise est difficile à mettre en évidence et nous avons simplement relevé la présence d'un axe plus osmiophile (*fig.* 6). Dans le flagelle récurrent, il se compose d'un empilement régulier de rideaux de fibrilles (à raison de 10 à 15 fibrilles par couche), épaisses de 100 Å environ, parallèles les unes aux autres et réunies par des fibres secondaires (*fig.* 6). C'est une structure très particulière, jamais signalée, à notre connaissance, chez un Flagellé libre, notamment chez un Euglénien.

Vu pour la première fois par Stein, le siphon est considéré par de nombreux auteurs [Dangeard (1), Lackey (2), Hollande (3), Prowazeck (8), Chadefaud (9), Jahn (10), Huber-Pestalozzi (11)] comme un organe creux ainsi qu'en témoignent les noms : « Saugröhre, Schlundröhre ». Il est comparé le plus souvent à un cornet, dont la base atteint la partie antérieure de la cellule tout en faisant saillie dans la dépression vestibulaire, et dont la pointe gagne la partie postérieure de la cellule. D'après Lackey (2), Chadefaud (9), Hollande (3), le siphon possède une paroi épaissie en trois endroits, formée même pour certains par trois lames chitinoïdes (chaque lame pouvant être l'homologue d'une baguette pharyngienne de *Peranema*). Il est facile de reconnaître une telle disposition sur la figure 1 où nous voyons nettement trois baguettes de section sensiblement triangulaire dessiner un profil en U laissant pénétrer le cytoplasme à l'intérieur. Chaque baguette est elle-même formée d'un faisceau de fibres tubulaires (200 environ), disposées en rangées régulières (*fig.* 1, 2 et 3). Le diamètre de ces fibres varie de 200 à 250 Å et les parois ont 80 Å d'épaisseur. Six fibrilles plus petites (60 Å) rattachent les tubules les uns aux autres (*fig.* 3), tandis que, par endroits, la matrix semble s'épaissir et souder plus intimement l'ensemble. Cette structure ressemble à celle décrite par Roth (5) mais il n'y a pas ici de membrane entourant chaque baguette qui peut être séparée de la voisine par de petits paquets de trois à cinq fibres. On distingue, en outre, au centre du siphon, quatre rayons dont le bord interne aboutit à une fibre tubulaire identique à celle que nous venons de décrire, tandis que le bord externe se rapproche des baguettes au fur et à mesure qu'on gagne la pointe du siphon. Il existe aussi une fibre supplémentaire toujours située à l'opposé du goulot (*fig.* 1) et qui donne, vers la base élargie du siphon, un réseau très complexe (*fig.* 4). Ce n'est donc pas un simple tube mais un appareil compliqué (dont le détail de l'agencement sera précisé ultérieurement) qui, par certains de ses éléments, ressemble au « Staborgan » des *Peranema* et qui peut rappeler aussi certaines formations fibrillaires rencontrées parfois chez des Ciliés [(12), (13)].

Remarquons enfin qu'il existe, dans la partie antérieure de la cellule, des organites atteignant parfois 4 μ de long pour 0,15 μ de large (*fig.* 5), de section circulaire (*fig.* 2), entourés d'une membrane double de 70 à 80 Å, possédant un cortex épais (110 Å) et un centre finement granuleux : nous pensons que ce sont des trichocystes dont l'éclatement n'a pu être observé.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) P. A. Dangeard, *Le Bot.*, 8, 1901, p. 97-369.

(2) J. B. Lackey, *Arch. Prot.*, 66, 1929, p. 175-200.

(3) A. Hollande, *Arch. Zool, exp. et gen.*, 83, n° 1, 1942, p. 73-169.

(4) G. de Haller, *Arch. des Sc.*, Genève, 12, n° 3, 1959, p. 309-340.

(5) L. E. Roth, *J. Protoz.*, 6, n° 2, 1959, p. 107-116.

(6) S. P. Gibbs, *J. Ult. Res.*, 4, n° 2, 1960, p. 127-148.

(7) I. R. Gibbons et A. V. Grimstone, *J. Biop. and Bioc. Cyt.*, 7, n° 4, 1960, p. 697-715.

(8) S. PROWAZEK, *Arch. Prot.*, 2, 1903, p. 325-328.
(9) M. CHADEFAUD, *Rev. Algol.*, 11, 1938, p. 189-220.
(10) T. L. JAHN, *The Quart. Rev. Biol.*, 21, n° 3, 1946, p. 246-274.
(11) G. HUBER-PESTALOZZI, *Die Binnengewässer*, 16, n° 4, 1955, p. 467-537.
(12) CH. ROUILLER, E. FAURÉ-FREMIET et M. GAUCHERY, *Electron Microscopy Stockholm Conference*, 1956, p. 216-218.
(13) M. KANEDA, *J. Protoz.*, 9, n° 2, 1962, p. 188-194.

(Centre de Biologie cellulaire, Faculté des Sciences, 1, avenue Vercingétorix, Clermont-Ferrand.)

PROTISTOLOGIE. — *Sur l'ultrastructure du vestibule de* Paraisotricha colpoidea *Fiorentini, Cilié Trichostome de l'intestin du Cheval.* Note (*) de M. **Jean Grain**, présentée par M. Emmanuel Fauré-Fremiet.

Paraisotricha colpoidea est un Cilié Trichostome vivant dans le cæcum et le colon du Cheval. Parmi les auteurs ayant décrit ou signalé cette espèce, seuls Dogiel ([1]) et Hsiung ([3]) ont vu que le vestibule est cilié sur sa seule face latéro-ventrale gauche, fait que nous avons déjà confirmé ([2]).

L'examen de coupes au microscope électronique nous a permis de préciser l'ultrastructure et la topographie des divers éléments constitutifs du vestibule.

Celui-ci est un cylindre, légèrement aplati dorso-ventralement, rétréci aux deux extrémités et dont la pointe postérieure est ramenée assez nettement vers la face dorsale de la cellule.

Une coupe parasagittale, passant par le milieu de la lèvre latéro-ventrale gauche ciliée du vestibule et par les concrétions calciques dorsales (*fig.* 1) permet de décrire les deux faces de la cavité vestibulaire.

Sur la face ventro-latérale gauche, les cinéties, au nombre d'une vingtaine, s'enfoncent selon un trajet hélicoïdal, vers la gauche du vestibule. De la base de chaque cinétosome part une fibre cinétodesmale rejoignant celles issues des cinétosomes voisins de la même cinétie, et formant avec elles un cinétodesme (C) parallèle à la paroi. Entre deux cinétosomes d'une même rangée, se distingue un paquet de fibres (F) qui, vu ici en coupe transversale, constitue donc, en fait, un cordon perpendiculaire au cinétodesme. Enfin, partant latéralement par rapport au cinétosome, des fibres tubulaires (P), de 200 Å de diamètre environ, remontent vers l'extérieur et viennent courir à la surface de l'ectoplasme en un rideau serré, dirigé vers l'extrémité postérieure du vestibule, obliquement par rapport à la direction générale des cinéties. Elles correspondraient aux « fibres postciliaires » signalées par Pitelka chez les Tétrahyméniens ([5]).

Sur la face dorsale, nous trouvons deux sortes d'éléments :

— Tout d'abord, près de la surface, des rideaux de tubules de 200 Å de diamètre, coupés transversalement ou obliquement. Du fait de la torsion du vestibule, ils apparaissent souvent obliques (P_2), et parfois même tangents à la paroi (P_3), alors qu'ils lui sont normalement perpendiculaires (P_1). Ils sont espacés les uns des autres de 0,2 mμ environ.

— Le deuxième élément consiste en des sortes de baguettes (B), de 50 à 60 mμ d'épaisseur, dans lesquelles ne se reconnaît aucune structure nette, si ce n'est parfois une légère striation longitudinale. Espacées de 0,2 mμ les unes des autres, elles sont situées immédiatement sous les rideaux de tubules décrits ci-dessus, et elles sont perpendiculaires à la paroi. Mais là encore, du fait de la torsion, la coupe nous les montre telles,

uniquement dans la région moyenne; cependant, elles existent jusque dans la partie profonde du vestibule; nous n'avons pu, par contre, les mettre en évidence dans la zone supérieure, vers l'ouverture vestibulaire, où elles feraient défaut.

Ces deux éléments, tubules en files et baguettes, sont contenus dans l'ectoplasme, car les fibrilles (E) de la limite ecto-endoplasmique se retrouvent, en profondeur, sous les baguettes.

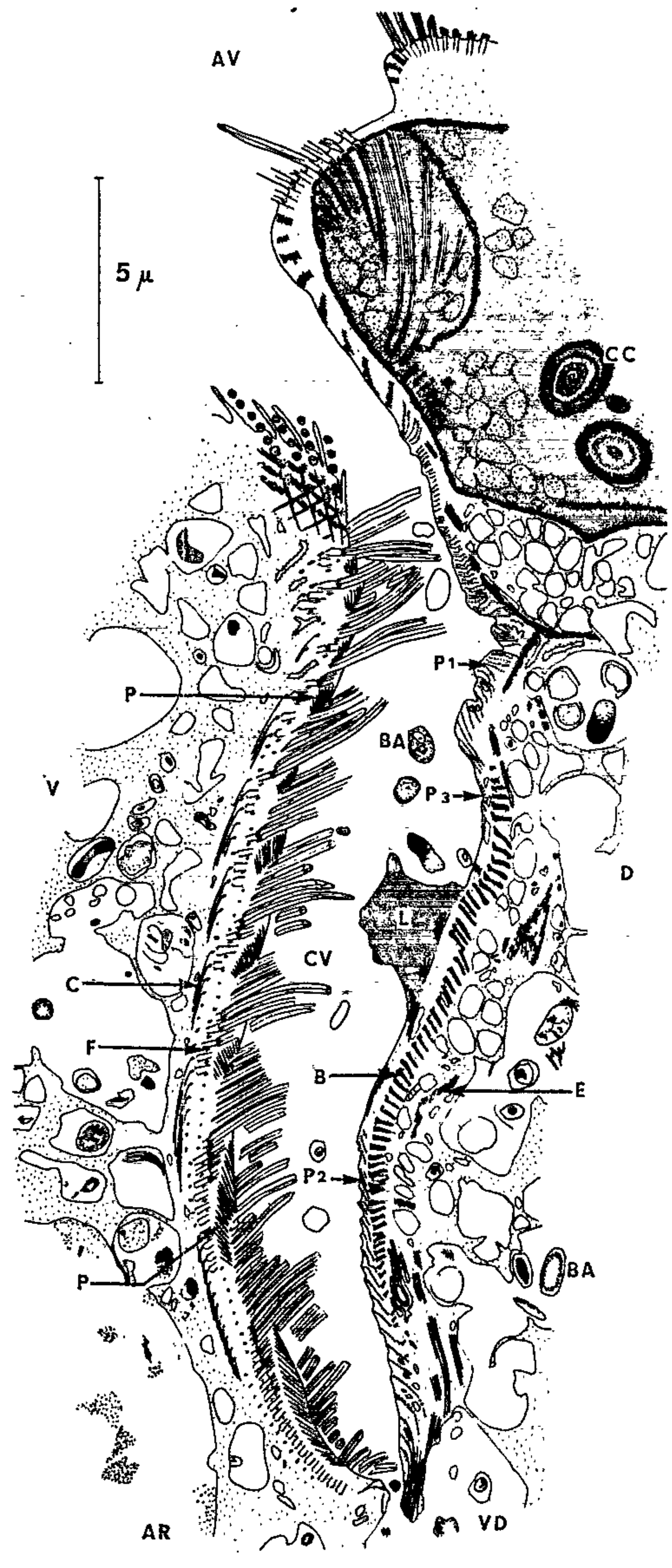


Fig. 1. — Coupe longitudinale parasagittale du vestibule de *Paraisotricha colpoidea*, d'après une photographie au microscope électronique.

C, cinétodesme; F, cordon fibrillaire courant entre les cinétosomes d'une même cinétie; P, P_1, P_2, P_3, fibres postciliaires; B, baguettes; L, expansion ectoplasmique à structure granuleuse dense; E, limite ecto-endoplasmique; V, côté ventral; D, côté dorsal; AV, région antérieure; AR, région postérieure; CV, cavité vestibulaire; VD, vacuoles digestives; CC, concrétions calciques; BA, bactéries.

Il existe enfin, dans la région moyenne, et de chaque côté du vestibule à droite et à gauche de la zone des cils, une expansion (L) non ciliée de l'ectoplasme, à structure finement granuleuse. De plus, le fond du vestibule s'ouvre dans une vacuole digestive (VD) contenant des bactéries en voie de digestion.

Des coupes transversales du vestibule permettent de retrouver tous les éléments précédemment signalés, et, en outre, de concevoir une interprétation de leur origine et de leur disposition (*fig.* 2).

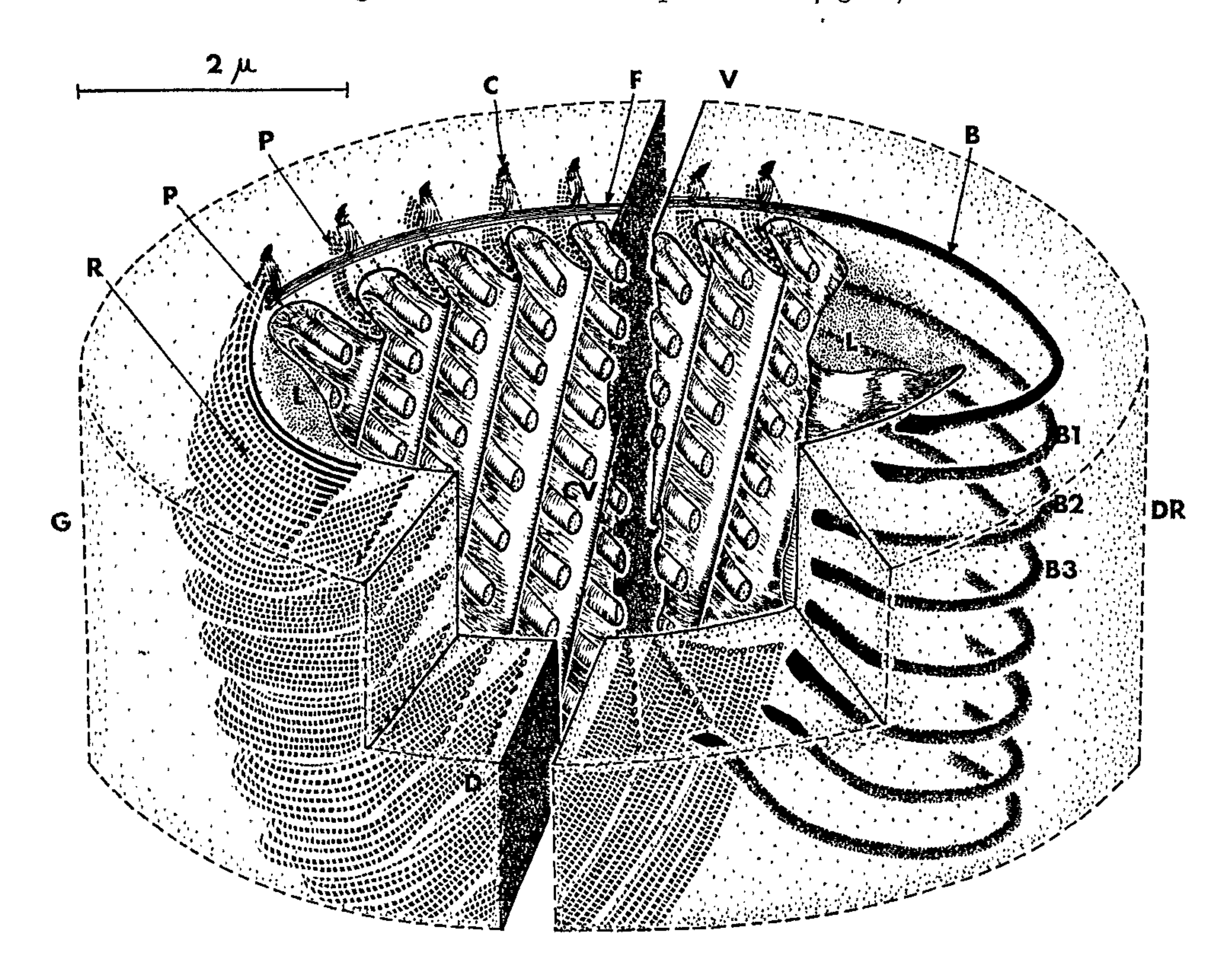


Fig. 2. — Essai de reconstitution schématique d'une portion de la région moyenne du vestibule de *P. colpoidea*.
DR, côté droit du vestibule; G, côté gauche du vestibule; R, rideau de tubules; B_1, B_2, B_3, baguettes. Les autres lettres ont la même signification que dans la figure 1.

Du côté latéro-ventral gauche, on reconnaît les coupes d'une vingtaine de cinétosomes; à leur base, on distingue des fibres cinétodesmales (C) qui sont ici coupées perpendiculairement, et figurent donc sous la forme de paquets isolés sous chaque cinétosome.

Latéralement, et du côté gauche des cinétosomes, partent les fibres postciliaires tubulaires issues de la dernière rangée ciliaire à gauche, formant un large rideau (R) qui parcourt l'ectoplasme parallèlement à sa paroi, remonte légèrement, et vient se terminer sur la face dorsale de celui-ci, où on le retrouve en coupe oblique ou transversale, formant une

file de tubules de 200 Å de diamètre, perpendiculaire à la paroi du vestibule. A des niveaux différents, le long de cette dernière cinétie gauche, se trouvent de semblables rideaux de tubules.

On est donc en présence des files de tubules signalés dans l'étude de la figure 1.

Partant au-dessus de chaque cinétosome, trois ou quatre fibres, dont la nature n'a pu être précisée, rejoignent un cordon fibrillaire (F) qui se prolonge vers la droite, s'épaissit dès qu'il atteint la zone non ciliée de l'ectoplasme, formant ainsi une baguette (B) de 50 à 60 mμ d'épaisseur qui contourne la cavité vestibulaire, et, après avoir remonté légèrement, aboutit perpendiculairement à la paroi. C'est ce cordon (F), situé au-dessus des grains infraciliaires que nous avions vu, à la figure 1, sous la forme de paquet entre deux cinétosomes voisins d'une même cinétie. Au-dessus de chaque cinétosome et de ses homologues des autres stries ciliaires, se forme un cordon fibrillaire semblable, et celui-ci vient constituer, latéralement et dorsalement, une nouvelle baguette (B_1) et ainsi de suite (B_2, B_3, ...).

Enfin, sont visibles, sur les coupes transversales effectuées dans la région moyenne du vestibule, les deux expansions cytoplasmiques (L) latérales.

L'ectoplasme de la face dorsale contient donc, à gauche uniquement, des rideaux de fibres tubulaires; à droite uniquement, des baguettes, et au milieu les deux éléments superposés; ceci explique que certaines coupes longitudinales ne montrent que l'un de ces composants, ou bien les deux à la fois.

L'existence de rideaux de tubules perpendiculaires à la paroi a été signalée fréquemment dans l'appareil digestif des Ciliés. Randall et Fitton-Jackson [6] les ont vus chez *Stentor polymorphus*, Noirot-Timothée [4] chez tous les *Ophryoscolecidæ* et chez *Cycloposthium bipalmatum*, *Blepharozoum trisonum*, *Paramecium caudatum* et chez *Isotricha* et *Dasytricha*.

Nous-même les avons observés, à nouveau, chez *Cycloposthium*, *Isotricha* et *Dasytricha*, et retrouvés chez *Alloiozona trizona* (Holotriche Gymnostome) et chez *Paraisotricha colpoidea*.

Quant aux baguettes, elles n'avaient pas encore été signalées chez *Paraisotricha;* elles semblent former un élément de soutien particulier du vestibule.

En résumé, le vestibule de *P. colpoidea* possède une structure d'une complexité insoupçonnée, différente de l'ultrastructure du cortex général de la cellule et dont les éléments essentiels ont une origine cinétosomienne.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) V. DOGIEL, *Arch. Protistenk.*, 70, 1930, p. 497-516.
(2) J. GRAIN, *IIe Réunion des Protistologues de langue française*, Paris, 1963.
(3) T. S. HSIUNG, *Iowa St. Coll. J. Sc.*, 4, 1930, p. 359-423.
(4) C. NOIROT-THIMOTHÉE, *Thèse* (*Ann. Sc. Nat., Zool.*, 12e série, 1, 1960, p. 533-701).
(5) D. R. PITELKA, *J. Protozool.*, 8, 1961, p. 75-89.
(6) J. T. RANDALL et S. FITTON-JACKSON, *J. Biophys. Biochem. Cytol.*, 4, 1958, p. 807-830.

(*Centre de Biologie cellulaire,*
Faculté des Sciences, Clermont-Ferrand.)

EMBRYOLOGIE. — *Le développement de la glande thyroïde chez l'embryon d'Orvet* (Anguis fragilis *L.*) *décapité à un stade précoce.* Note (*) de M. **Albert Raynaud** (1), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Au cours d'expériences préliminaires [(2), (3)] il avait été observé que chez les embryons d'Orvet décapités chirurgicalement, la glande thyroïde était dans un état d'hypodéveloppement. Pour compléter cette étude, de nouvelles expériences ont été effectuées cet été et les embryons décapités ont été sacrifiés à un âge plus avancé que dans la première série expérimentale.

Matériel et techniques. — Ces expériences ont été réalisées sur des œufs d'Orvet cultivés hors de l'organisme maternel selon la technique préconisée antérieurement (3); la décapitation chirurgicale de l'embryon a eu lieu au stade du bourgeon allantoïdien (mesurant de 1 à 2 mm de longueur); ces embryons mesuraient de 4 à 5 mm de longueur (distance courbure cervicale-courbure caudale) et pesaient un peu moins de 20 mg. La décapitation a été faite selon la technique précédente (3) et aussi en utilisant une nouvelle méthode qui consiste à amener la tête à faire saillie à la surface de l'œuf (après incision de la membrane fibrillaire et du chorion, on repousse vers l'avant la membrane formant voûte au-dessus du cou et de la tête de l'embryon qui est enfoncée dans le vitellus); la tête, reposant dans une fine curette est alors détachée du corps par une section transversale du myélencéphale effectuée avec des ciseaux de Barraquer-Wolff; le plan de section passe, en général, au-dessous du bourgeon maxillaire supérieur, mais le bourgeon maxillaire inférieur a parfois été aussi enlevé.

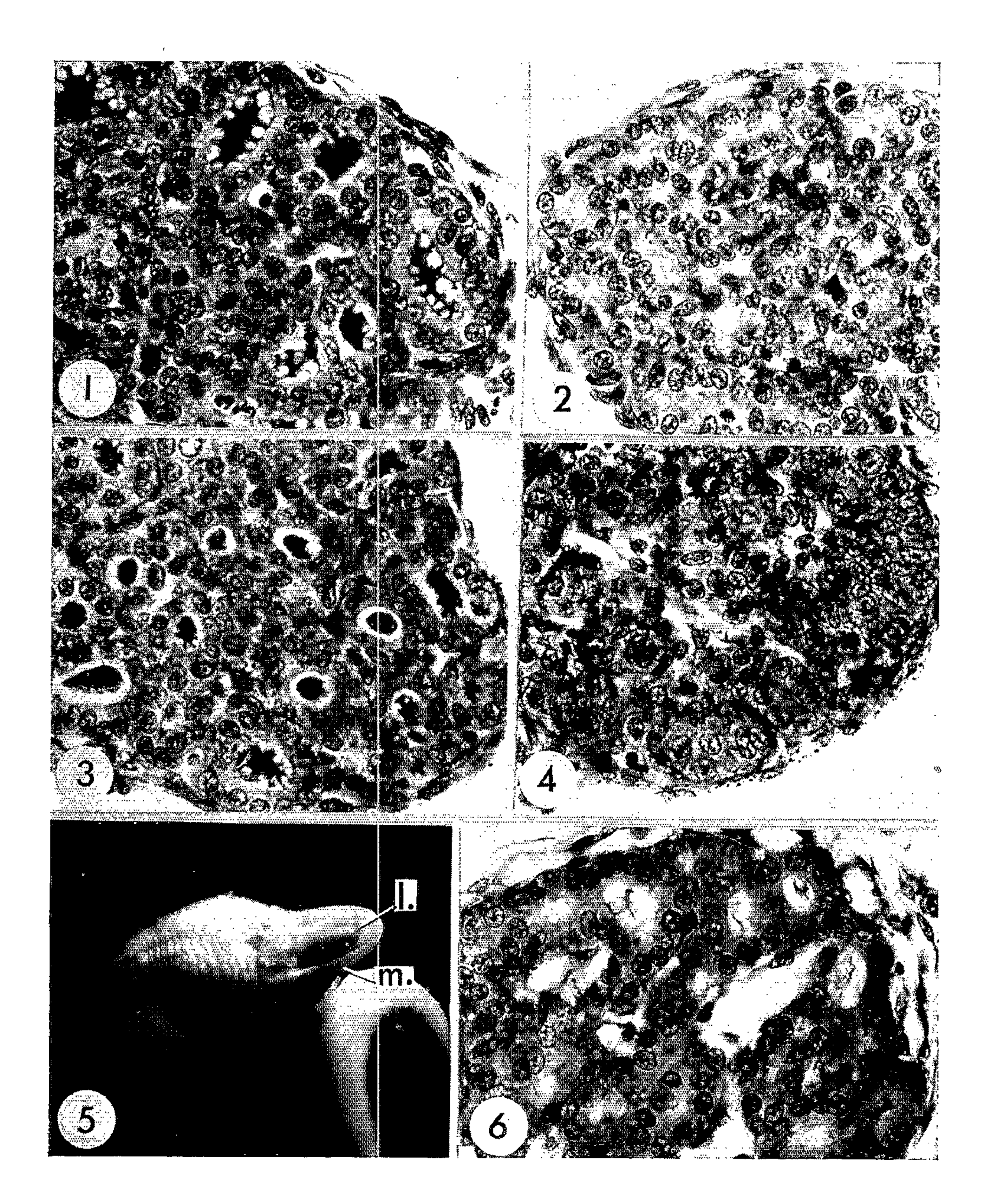
Après la décapitation les œufs sont cultivés dans des godets à micrographie (3) ou dans des gobelets de verre d'une contenance de 140 ml,

EXPLICATION DES PHOTOGRAPHIES.

Photographies 1 à 4 et 6. — Coupes histologiques de glandes thyroïdes d'embryons d'Orvet, colorées par la méthode PAS et à l'hémalun (G × 486 pour chaque photographie).

1. Embryon témoin, pesant 152 mg, sacrifié 21 jours après le début de l'expérience.
2. Embryon décapité, pesant 149 mg, appartenant à la même portée que le précédent, sacrifié 21 jours après la décapitation (sur cette photographie les aires sombres ne correspondent pas à de la colloïde, mais à des groupes de noyaux).
3. Embryon témoin, pesant 94,5 mg, appartenant à une autre portée, sacrifié 26 jours après le début de l'expérience.
4. Embryon décapité, pesant 128 mg, appartenant à la même portée que le précédent, sacrifié 26 jours après la décapitation.
6. Embryon décapité, pesant 120 mg, sacrifié 20 jours après la décapitation et traité par l'hormone thyréotrope 3 jours avant la date du sacrifice.

Photographie 5. — Partie antérieure du corps de l'embryon décapité E 6 Orv. 512, pesant 149 mg, sacrifié 21 jours après la décapitation (la glande thyroïde de cet embryon est représentée sur la photographie n° 2). (*l.*, langue; *m.*, mâchoire inférieure) (G × 8,6).


1
2
3
4
l.
m.
5
6

portant fixée sur leur paroi interne une cupule de verre dans laquelle on introduit quelques gouttes d'une solution de potasse normale pour absorber le CO_2 provenant de la respiration de l'embryon; un couvercle de verre est scellé à la paraffine à la partie supérieure des gobelets; ceux-ci sont ouverts tous les 4 à 5 jours pour renouveler l'atmosphère. Le milieu utilisé pour ces cultures était constitué par un mélange d'albumine d'œuf de Poule et quelques gouttes de NaCl à 8 $^0/_{00}$; il était changé tous les 3 ou 4 jours. Décapitation et mise en culture ont été effectuées avec du matériel stérilisé, dans une salle de culture, dans des conditions d'asepsie aussi complète que possible.

Les têtes des embryons décapités ont été fixées au mélange de Bouin et étudiées histologiquement sur coupes sériées; il a été ainsi possible de s'assurer que l'hypophyse avait été totalement enlevée au moment de la décapitation.

L'extrémité antérieure du corps des embryons décapités et des témoins a été coupée en série sagittale; les sections intéressant la glande thyroïde (qui était présente en totalité chez tous les animaux) ont été traitées par la réaction acide periodique-Schiff (PAS).

Résultats obtenus. — La plupart des embryons opérés ont bien supporté l'opération; 9 des embryons décapités ont été sacrifiés, alors qu'ils étaient vivants, 14 à 26 jours après la décapitation; les sections histologiques de leur tête montrent que l'ébauche hypophysaire a été complètement enlevée; leur poids est compris entre 51 et 149 mg [4]; les mensurations et les données pondérales indiquent que chez 5 d'entre eux la croissance corporelle s'est effectuée d'une manière comparable à celle des témoins; chez le 6e, le poids était plus faible que celui du témoin correspondant et chez les deux autres il était nettement inférieur à la normale.

Chez les embryons décapités, le corps a acquis sa morphologie habituelle; les écailles sont bien constituées chez les plus développés mais l'embryon n'est pas pigmenté; l'extrémité antérieure du corps évoque le profil d'une tête de cygne; la mâchoire inférieure (m.) et la langue (l.) sont présentes, la partie supérieure de la tête et les yeux sont absents (*fig.* 5).

C'est au stade de 90 mg que chez l'embryon normal d'Orvet, de la colloïde commence à être sécrétée dans la lumière des cordons de la thyroïde; les vésicules se formeront un peu plus tard (elles s'ébauchent à partir du stade de 110 mg).

Chez tous les embryons témoins de cette série expérimentale (ils pesaient de 90 à 220 mg), la glande thyroïde contient de la colloïde; chez les embryons de 90 à 100 mg, la colloïde est logée dans les cordons ou dans de petites vésicules qui commencent à se former; chez les embryons témoins pesant de 120 à 150 mg la glande est formée de vésicules assez larges (30 à 50 μ de diamètre) bordées par un épithélium élevé (7 à 12 μ) et les vésicules contiennent de larges amas de colloïde présentant sur leur bord de nombreuses vacuoles de résorption (*fig.* 1 et 3).

Chez tous les embryons décapités la glande thyroïde (*fig.* 2 et 4) est réduite en volume, peu différenciée quant à sa structure, par rapport à celle des témoins de la même portée, de même âge et dans plusieurs cas, de même poids; et elle ne sécrète pas de colloïde; ces glandes présentent un retard de développement important puisque même chez des embryons pesant, sans la tête, 128 mg (*fig.* 4) et 149 mg (*fig.* 2) elles ont conservé, en majeure partie, une structure cordonale [seules quelques rares et étroites vésicules (25 μ de diamètre) existent chez l'embryon de 149 mg]; et ces cordons ne possèdent qu'une lumière étroite et sont dépourvus de colloïde ou n'en contiennent que des traces.

Dans une autre série expérimentale, de l'hormone thyréotrope a été administrée (dans l'œuf) à trois embryons décapités; deux sont morts précocement; le 3e qui avait reçu une dose de 0,2 unité Heyl-Laqueur d'hormone thyréotrope lyophilisé « Choay » 3 jours avant le sacrifice, pesait 120,8 mg au moment du sacrifice (20 jours après la décapitation); les sections histologiques de la tête fixée au moment de la décapitation montrent que toute l'ébauche hypophysaire avait bien été enlevée. La glande thyroïde de cet embryon présente (*fig.* 6) de larges vésicules qui commencent à sécréter de la colloïde.

Discussion. — Il résulte de cette étude que consécutivement à la décapitation du très jeune embryon d'Orvet (de 4 à 5 mm de longueur) la glande thyroïde ne se différencie qu'incomplètement au point de vue structural et ne sécrète que des traces de colloïde. Le fait que de telles glandes sont capables de réagir à une hormone thyréotrope hypophysaire indique que ce retard de différenciation et l'absence de sécrétion de colloïde sont la conséquence de la suppression de l'hypophyse embryonnaire. La différenciation de la glande thyroïde et son activité sécrétoire sont donc étroitement contrôlées par l'hypophyse à ces stades précoces de la vie embryonnaire.

Les résultats de mes expériences diffèrent sensiblement de ceux obtenus par divers auteurs sur un autre matériel et plus particulièrement chez les fœtus de Mammifères : après décapitation de l'embryon de Lapin au stade de 18 à 19 jours et du fœtus de Rat à 16-17 jours, Jost a constaté [(5), (6)] que la différenciation de la glande thyroïde était ralentie mais non arrêtée; de nombreux follicules se développent, de la colloïde est sécrétée; des vacuoles de résorption sont présentes chez les fœtus de Lapin et de Rat décapités, arrivés à la fin de la vie intra-utérine. Il en est de même chez l'embryon de Hamster décapité au 12e jour [Foote et Foote (7)]; chez les fœtus de Souris à hypophyse détruite par les rayons X (8) il se formait aussi de petits follicules thyroïdiens (mais pratiquement pas de colloïde). Il est probable que, dans toutes ces expériences, la continuation de la différenciation de la glande thyroïde et sa sécrétion sont dues en partie au fait que la décapitation a eu lieu à un stade tardif, ce qui a permis à l'hypophyse embryonnaire de stimuler le développement de la thyroïde

avant l'opération, et en partie à l'intervention de la thyréostimuline maternelle. On peut aussi se demander si de faibles quantités d'hormone thyréotrope ne pourraient être présentes dans le vitellus de l'œuf de Poule et être responsables de la formation des petits follicules et de la légère sécrétion de colloïde qui se produit chez l'embryon de Poulet décapité précocement [(9), (10)]. Dans les expériences de culture *in vitro* d'ébauche thyroïdienne, les résultats divergents observés peuvent tenir aussi au stade plus ou moins tardif auquel a eu lieu l'explantation et à la composition du milieu de culture (11).

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) Avec l'assistance technique de Mlles J. Defoort et M. C. Lefebvre du C. N. R. S.

(2) A. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2829.

(3) A. RAYNAUD, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 3041.

(4) Pour apprécier le degré de développement pondéral de ces embryons il faut ajouter à ces poids, le poids qu'aurait atteint la partie de la tête enlevée; ce poids est d'environ 18 à 20 mg chez un fœtus normal de 100 mg.

(5) A. JOST, *Arch. Anat. micr. et morph. exp.*, 42, 1953, p. 168-183.

(6) A. JOST, *Rev. Suisse Zool.*, 64, 1957, p. 821-832.

(7) C. L. FOOTE et F. M. FOOTE, *Anat. Rec.*, 105, 1949, p. 559-560.

(8) A. RAYNAUD et M. FRILLEY, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 73, 1948, p. 186.

(9) N. W. FUGO et E. WITSCHI, *Acta Biol. Latvica*, 8, 1938, p. 73-79.

(10) N. W. FUGO, *J. exp. Zool.*, 85, 1940, p. 271-297.

(11) A. RAYNAUD et J. RAYNAUD, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 1963, séance du 14 mai.

(Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, Sannois, Seine-et-Oise.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Étude des facteurs hypophysaires de l'implantation ovulaire.* Note (*) de M. **Léon Desclin** et M[lle] **Georgette Carpent**, présentée par M. Robert Courrier.

Chez des rattes hypophysectomisées et greffées d'une hypophyse sous la capsule du rein le premier jour de la grossesse, on peut observer une implantation ovulaire tardive, se produisant spontanément, sans que des œstrogènes soient administrés. Chez certains animaux, les nidations ne se font pas toujours simultanément et peuvent se succéder à plusieurs jours d'intervalle.

L'implantation de l'œuf fécondé requiert la réalisation d'un équilibre œstro-progestéronique précis, résultant d'une activité hypophysaire dont la nature exacte est encore obscure. Dans une récente expérience, dont nous rapportons ici les premiers résultats, nous nous sommes proposés d'étudier l'influence de la déconnexion de l'hypophyse sur le mécanisme de l'implantation ovulaire.

Matériel et technique. — Des rattes fécondées sont hypophysectomisées le premier jour de la grossesse (1); quelques instants plus tard, on place sous la capsule du rein, une hypophyse prélevée chez une femelle de la même souche. Des laparotomies sont effectuées les 8e, 13e, 18e et 22e jours de la grossesse. L'âge des implantations est évalué en comparant leurs tailles avec celles d'implantations d'âges connus. Lors du sacrifice, on vérifie qu'il ne persiste pas de reliquats hypophysaires.

Résultats. — L'expérience porte sur 20 femelles.

Cinq animaux sacrifiés au 22e jour, n'ont à aucun moment montré d'implantations; il en est de même de sept rattes décédées d'affection intercurrente entre le 14e et le 20e jour.

Une femelle présente dès le 8e jour, des implantations de taille normale pour l'âge de la grossesse.

Chez les sept femelles restantes, l'implantation se produit toujours après la date normale, avec un retard variant entre 5 et 15-16 jours.

Chez deux animaux présentant un retard d'implantation, nous avons observé que les nidations se sont succédées à plusieurs jours d'intervalle : dans les deux cas, une première implantation a été suivie, 4 jours plus tard, de la nidation d'un second lot d'œufs fécondés.

Discussion. — 1° *Facteurs hormonaux de la nidation ovulaire.* — Les auteurs qui ont précédemment étudié les effets de la transplantation hypophysaire pratiquée, après hypophysectomie, au cours des premiers jours de la gestation, signalent que ce procédé empêche l'implantation ovulaire; elle peut cependant être déclenchée si l'on injecte des œstrogènes [(2) à (5)]; ils en concluent que la présence d'œstrogène est une condition essentielle à la nidation de l'œuf; ce point de vue est également partagé par Alloiteau (6). Les constatations faites par ces chercheurs ne

sont pas en accord avec les résultats de l'expérience que nous rapportons ici : aucun de nos animaux n'a reçu d'apport hormonal exogène; cependant chez plusieurs d'entre eux (7 sur 20), l'implantation, survenue avec retard, s'est faite spontanément. Cochrane et coll. (5) observent également quelques cas peu fréquents d'implantation tardive spontanée (4 sur 28 animaux); néanmoins, eux aussi, insistent sur la nécessité d'administrer des œstrogènes.

Sur la base de nombreuses recherches, on admet actuellement que l'absence d'implantation de l'œuf résulte effectivement d'une déficience en œstrogènes. Dans le cas du transfert de l'hypophyse sous la capsule du rein, le retard de l'implantation pourrait peut-être s'expliquer par ce mécanisme; en effet, une insuffisance œstrogénique y paraît très probable : l'épithélium vaginal est atrophique; dans l'ovaire, les follicules sont petits et les cellules interstitielles ont l'aspect de « deficiency hypophysectomy cells ».

Si l'on admet que la transplantation de l'hypophyse crée, par un manque d'œstrogène, des conditions défavorables à l'implantation, comment expliquer que, ainsi que nous l'avons observé, l'équilibre gestatif endocrinien se restaure sans aucun apport hormonal exogène, au point que la nidation peut se produire d'elle-même? Il est actuellement bien établi que l'hypophyse placée sous la capsule du rein est la source d'une abondante sécrétion d'hormone lutéotrophique [(7), (8), (9)]. Il se pourrait cependant qu'elle soit en outre capable de sécréter du FSH et du LH; en effet, chez le mâle hypophysectomisé, un greffon hypophysaire peut maintenir l'intégrité du testicule [(10), (11), (12)]. S'il en était ainsi, on pourrait concevoir que l'implantation puisse se réaliser, l'ovaire sécrétant à la fois progestérone et œstrogène sous l'effet de l'activité gonadotrope du greffon. La raison pour laquelle les conditions favorables à l'implantation ne sont réalisées qu'après un certain temps de latence, reste obscure.

2° *Chronologie des implantations.* — A deux reprises, nous avons constaté que, dans une même portée, les implantations ne se sont pas produites simultanément et qu'elles sont survenues avec des retards différents.

Cochrane et coll. (5) rapportent un fait comparable; cependant, contrairement à ce que nous avons observé, la seconde série de nidations n'a pas eu lieu spontanément, mais elle a été obtenue par l'injection d'une petite quantité d'œstrone. Dans un travail antérieur (13), nous avons également noté plusieurs cas d'asynchronisme des implantations, chez des rattes dont la nidation est différée par une castration au 4e jour de la grossesse suivie d'un traitement hormonal débutant seulement le 10e jour.

L'asynchronisme des implantations pourrait signifier que certains territoires de l'utérus seraient plus réceptifs que d'autres aux conditions hormonales ambiantes; il pourrait également dépendre de différences parmi les blastocytes dans leurs capacités propres d'implantation.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) Le jour où des spermatozoïdes sont trouvés dans le frottis vaginal est considéré comme le premier jour de la grossesse.

(2) J. W. EVERETT, *Anat. Rec.*, 124, 1956, p. 287.

(3) G. MAYER, *Biol. Méd.*, 51, 1962, p. 274-283.

(4) J. M. MEUNIER et G. MAYER, *Bull. Soc. roy. Belge Gynéc. et Obst.*, 30, 1960, p. 529-539.

(5) R. L. COCHRANE, M. R. N. PRASAD et R. K. MEYER, *Endocrinology*, 70, 1962, p. 228-233.

(6) J.-J. ALLOITEAU, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1348.

(7) L. DESCLIN, *Ann. Endocrinologie*, 11, 1950, p. 656.

(8) J. W. EVERETT, *Endocrinology*, 54, 1954, p. 685.

(9) M. NIKITOWITCH-WINER et J. W. EVERETT, *Endocrinology*, 62, 1958, p. 522-532.

(10) E. CUTULY, *Anat. Rec.*, 80, 1941, p. 83.

(11) R. COURRIER et A. COLONGE, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2449.

(12) K. AHREN, A. ARVILL et H. JALMARSON, *Endocrinology*, 71, 1962, p. 176.

(13) G. CARPENT, *Arch. Anat. microsc. et Morph. exp.*, 51, 1962, p. 459-539.

(*Laboratoire d'Anatomie pathologique de l'Université libre de Bruxelles-Hôpital Brugmann* et *Fondation médicale Reine Élisabeth, Bruxelles.*)

ACOUSTIQUE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur certaines caractéristiques des signaux acoustiques du Marsouin* Phocœna phocœna *L.* (1). Note (*) de MM. **René-Guy Busnel**, **Albin Dziedzic** et **Sören Andersen**, présentée par M. Maurice Fontaine.

Phocœna phocœna est le plus petit des Delphinidés des eaux littorales européennes, et si l'on commence d'avoir quelques notions précises sur les comportements acoustiques d'espèces telles que *Tursiops truncatus* (2), les Globicéphales [(3), (4)] et *Delphinus delphis* (5), les signaux du Marsouin étaient encore à décrire.

Nos observations ont été conduites sur un groupe de cinq animaux adultes, trois femelles et deux mâles, vivant en captivité dans une piscine en matière plastique de 10 × 6 m et 1,2 m de profondeur, entre janvier et septembre 1963. Les écoutes ont été faites avec des hydrophones HP 40 de la Marine nationale, les enregistrements étant effectués sur magnétophones fonctionnant à des vitesses diverses (38 à 76 cm/s). La gamme de fréquence couverte par l'appareillage allait jusqu'à 50 kHz. Les analyses ont été faites avec des spectrographes et oscillographes, classiques en acoustique. Les études ont porté sur une centaine de signaux, prélevés de jour et de nuit, et leurs caractéristiques analytiques ont été examinées statistiquement.

Les signaux identifiés sémantiquement, se rapportent au comportement d'écholocation dans la prise de nourriture, au comportement hiérarchique, au comportement sexuel et à diverses situations exploratrices comme par exemple lors de la mise en bassin d'animaux nouvellement capturés.

Écholocation. — Cette espèce possède, comme les autres Delphinidés, un système d'écholocation qu'elle utilise pour ses déplacements et la prise de nourriture, mais il diffère notablement de celui de toutes les autres espèces actuellement connues. Il a été plus spécialement étudié lors de la capture des proies, les animaux prenant leurs poissons donnés un à un à la main ou lorsque les animaux, après dressage, venaient appuyer sur un déclencheur immergé.

L'écholocation d'orientation et de capture n'est mise en œuvre par l'animal qu'à des distances très courtes de l'objectif, aussi bien de jour que de nuit; celle-ci est de l'ordre de 75 cm. L'écholocation est basée également, chez cette espèce, sur le principe d'impulsions de très brève durée, de l'ordre de 1,5 ms, qui sont émises avec des fréquences de répétitions variables, selon qu'il s'agit de signaux de capture ou de navigation et qui peuvent atteindre jusqu'à 200 par seconde. Le maximum d'énergie se trouve compris entre 1 et 6 kHz, mais principalement vers 2 kHz, domaine de basse fréquence qui constitue l'originalité de ce

système. Il s'agit de clics bien individualisés qui apparaissent à l'analyse comme des transitoires s'étalant en fréquence jusqu'aux environs de 30 kHz.

La figure 1 représente une salve d'écholocation au moment de la capture d'une proie; la fréquence de répétition des impulsions croît considérablement pour se terminer à l'oreille comme un grincement mais qui, physiquement, se présente comme une succession de clics d'une fréquence de répétition très rapide, qui devient la partie audible, tout en étant sa fondamentale, accompagnée de nombreux harmoniques (4 à 10). La durée moyenne d'un signal complet est de 0,27 s, la première partie faite de clics individuels durant 0,14 s et le grincement qui suit, 0,13 s.

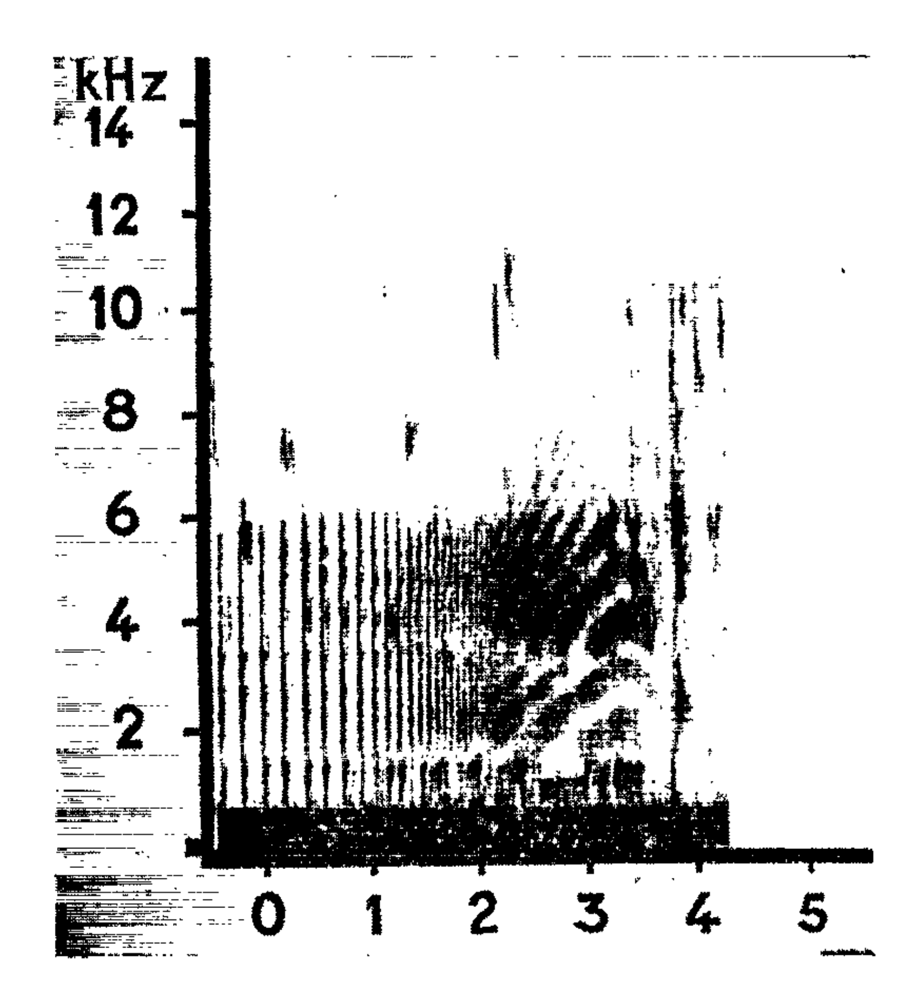


Fig. 1. — Sonagramme d'une salve d'écholocation de *Phocœna*, dans un comportement de capture d'une proie.
En ordonnée : fréquences en kilohertz; en abscisse : temps en 0,1 s.

Ce type d'écholocation, de basse fréquence, en le comparant à celui utilisé par les autres Delphinidæ, rejoint pour les animaux aériens les types décrits chez certains oiseaux, tels que le *Collocalia* [6] et le *Steatornis* [7].

Signal de dominance. — Dans le groupe étudié, plus spécialement au moment des repas, une femelle particulière dominait nettement un jeune mâle. Lorsque celui-ci approchait du poisson offert, la femelle se détournait de son orbite, émettait son signal, et le mâle immédiatement, évitait la proie que la femelle venait prendre à sa place. Un tel comportement a été également observé à l'intérieur du groupe ou deux femelles dominaient constamment les trois autres individus. Les signaux acoustiques étaient parfois accompagnés d'approches rapides se terminant quelquefois par une poussée dans les flancs avec la tête.

Le signal émis est très caractéristique; il se compose de deux à trois cris successifs émis sur un rythme de 0,2 s. On peut l'assimiler à une série

de grincements. Le premier d'entre eux a la forme générale des signaux d'écholocation utilisés dans la prise de nourriture, mais il est beaucoup plus fourni et les impulsions sont très resserées. La 2e et la 3e partie du signal (*fig.* 2) sont composées d'une fréquence de répétition encore plus grande et elles se présentent sur un sonagramme sous forme d'une fréquence ascendante, généralement avec trois à cinq harmoniques dont l'amplitude moyenne se trouve vers 2 kHz, les intervalles interharmoniques, variables, sont de l'ordre de 1 kHz.

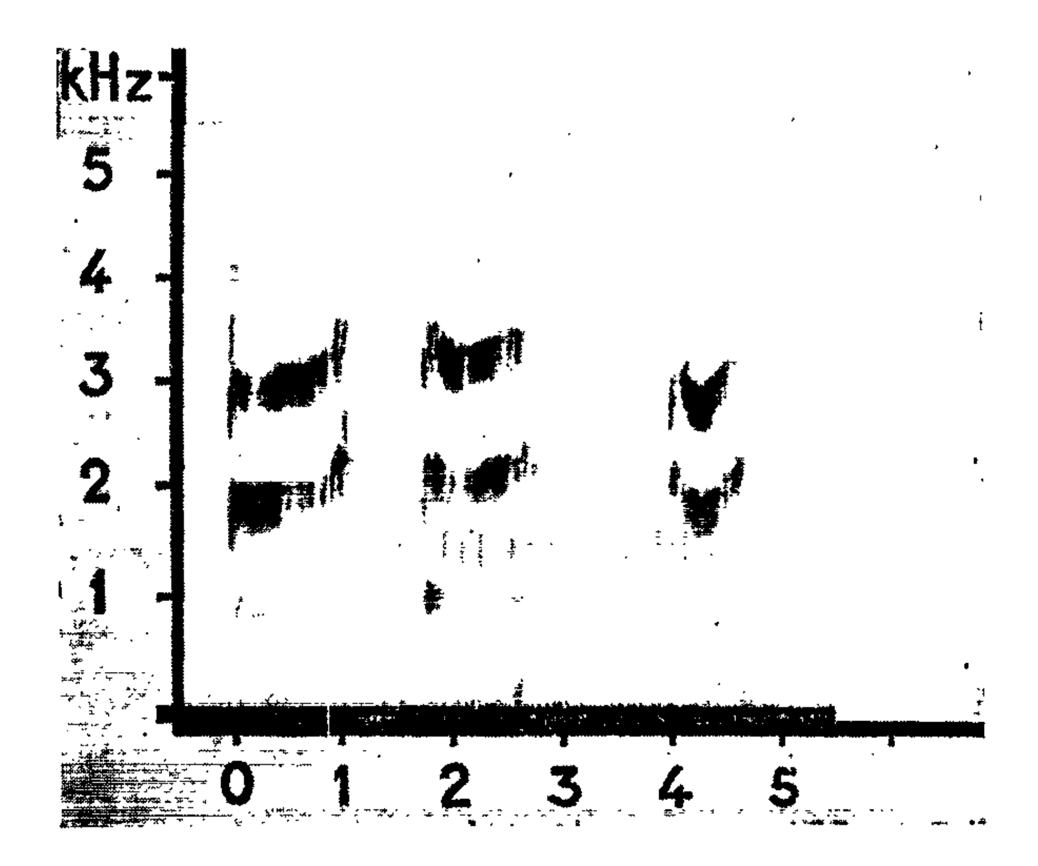


Fig. 2. — Sonagramme d'un signal de dominance d'une femelle de *Phocœna*; mêmes coordonnées que dans la figure 1.

Signaux émis pendant le comportement de cour. — Le comportement sexuel de cette espèce s'apparente aux comportements décrits sur *Tursiops* ([8]) et *Delphinus* ([9]) : nage rapide par paire, courte distance interindividuelle, présentation du flanc abdominal par le mâle, touches et frôlements effectués sur la nageoire, la queue et les flancs de la femelle par le mâle, coups de tête dans les flancs du partenaire par l'un ou l'autre sexe. Deux signaux ont été plus spécialement notés, sans que l'émetteur ait pu être identifié. L'un est un « miaulement » d'une durée de 1 s environ, composé d'impulsions très rapides, qui sur un sonagramme apparaissent comme une succession d'harmoniques, séparées par 500 Hz environ, et dont le maximum d'énergie est à 2 kHz. L'ensemble est très légèrement modulé en fréquence et le spectre total atteint jusqu'à 5 kHz. Son intensité varie de 60 à 100 dB (dB = 0,0002 dynes/cm^2). L'autre est un « crissement » accompagné d'un « souffle » (qui n'est pas relatif à une expiration d'air en surface). Il est bref, 0,25 s; la partie « crissement » se compose d'un nombre important d'harmoniques, jusqu'à 7, avec un maximum d'énergie comprise entre 1 et 2 kHz, de durée de 0,05 s. La seconde partie a une forme complexe et compacte de fréquences basses.

Signal émis par des animaux nouvellement introduits dans une enceinte. — Deux femelles, nouvellement capturées, ont été placées dans le bassin, sans autres congénères. Dès leur immersion, ces animaux ont commencé d'émettre un certain type de signal, et leur activité acoustique s'est prolongée pendant 2 à 3 jours. Ce signal, répété au début très fréquemment, puis allant ensuite en s'espaçant était toujours le même; il se renouvelait activement quand on s'approchait du bassin. Par la suite, on a adjoint d'autres animaux au premier groupe et ce signal n'a pas été émis par les nouveaux animaux.

Il semble qu'on puisse l'assimiler aux bêlements de moutons séparés du troupeau, ou introduits dans un nouveau parc, témoignage d'un dépaysement angoissé ou de frayeur. Ce signal, à l'oreille, est, chez le Marsouin, un « bêlement » très plaintif, d'une durée de 0,3 à 1,55 s. Son maximum d'énergie est à 2 kHz, et il est formé d'une suite dense de clics, avec une fréquence de répétition de 200 par seconde environ. La forme de ce signal, reflétant un état d'alarme ou de détresse, est très différente des signaux de détresse ou de grande frayeur du *Tursiops* [10].

D'autres signaux, non rapportables à un comportement particulier ont été également enregistrés et analysés; il s'agira toujours de signaux assez courts, avec de nombreux harmoniques, dont la fondamentale est vers 2 kHz, et s'étendant jusque vers 12 000 Hz.

Conclusion. — L'ensemble des signaux acoustiques du *Phocœna* diffère donc très nettement de ceux des autres Delphinidés connus : il s'agit de signaux de basse fréquence, vers 2 kHz, formés de répétitions d'impulsions. Les sifflements, si caractéristiques des espèces du type *Tursiops*, *Delphinus* et *Globicephala* ne semblent pas exister dans ce groupe. Le système d'écholocation est également de basse fréquence, ce qui caractérise également cette espèce par rapport aux autres Delphinidés.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) Ces travaux ont été réalisés à la Station Océanographique A. Bruun, Strib (Danemark) qui est, provisoirement, le prolongement marin du Laboratoire d'Acoustique animale de l'École Pratique des Hautes-Études, et ces recherches sont aidées par divers organismes : I. N. R. A., C. N. R. S., Marine nationale, O. N. R., Service de Biologie et la Section des Sciences pures du N. A. T. O.

(2) J. C. LILLY, *Amer. Philos. Soc.*, 106, n° 6, 1962, p. 520-529; *Science*, 139, 1963, p. 116-118.

(3) W. E. EVANS et J. J. DREHER, *Lockheed Report*, n° 16, 1962, p. 175.

(4) R. G. BUSNEL et A. DZIEDZIC, *Symposium of Cetacean Research*, Washington, 1963 (sous presse).

(5) F. VINCENT, *Bull. Inst. Océan.*, Monaco, n° 1172, 1960.

(6) Lord MEDWAY, *Nature*, 185, 1959, p. 1352.

(7) D. GRIFFIN, *Proce. Nat. Acad. Sc.*, 39, 1953, p. 884-893.

(8) M. C. TAVOLGA et F. S. ESSAPIAN, *Zoologica*, 42, 1957, p. 1-31.

(9) F. S. ESSAPIAN, *Z. Saüg.*, 27, n° 4, 1962, p. 211-217.

(10) M. C. CALDWELL, R. HANGEN et D. K. CALDWELL, *Science*, 138, 1962, p. 907-908.

(*Laboratoire de Physiologie acoustique, C. N. R. A.*)

BIOCHIMIE. — *Influence du travail musculaire et du régime alimentaire sur le métabolisme du cholestérol chez le Rat.* Note (*) de MM. **Bernard Duperray** et **Henri Pachéco**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le fait le plus marquant est une diminution importante de la réserve de cholestérol hépatique chez les rats soumis à un travail et recevant un régime hypercholestérolémiant.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence de différents facteurs sur le métabolisme du cholestérol. Parmi ces facteurs, le travail musculaire a peu retenu l'attention; on a surtout examiné son action sur le taux de cholestérol sérique ou l'athérogenèse chez l'Homme ou l'animal, mais il ne semble pas qu'on ait étudié son influence, conjointement au régime, sur le métabolisme du cholestérol [1].

Si l'alimentation apporte peu de cholestérol, on peut supposer que le travail musculaire doit, en particulier, accroître la vitesse de production des corticostéroïdes et, en conséquence, augmenter la vitesse de biosynthèse du cholestérol hépatique; mais, si l'alimentation apporte une quantité appréciable de cholestérol, on peut se demander comment réagit l'organisme. En effet, Tomkins [2] a montré que le foie de rats qui ont reçu, pendant 7 jours, 0,5 % de cholestérol dans leur nourriture, ne produit plus de cholestérol.

Nous avons alors réalisé sur l'animal les expériences préliminaires suivantes :

Des rats blancs (Wistar, 100 g) sont divisés en deux groupes (I et II). Les animaux du groupe I reçoivent une alimentation normale (biscuits Extra Labo); ceux du groupe II une alimentation comportant 20 % de saindoux. Chaque groupe est divisé en trois séries, comprenant chacune au moins 10 rats.

— Série T : animaux témoins ne travaillant pas.

— Séries A et B : les animaux sont soumis chaque jour, pendant trois semaines à un travail (marche pendant 1 h/jour, dans un cylindre de plexiglas aéré, divisé en compartiment et tournant autour d'un axe horizontal. Distance moyenne parcourue : 1400 m/jour. Les animaux de la série A sont sacrifiés à jeun, après un repos de 24 h, tandis que ceux de la série B sont sacrifiés à jeun, immédiatement après un effort (marche de 2 h, soit 2 800 m).

Le cholestérol sérique total a été dosé par la méthode de Bloor [3], le cholestérol hépatique total par la méthode de Sobel, Kayes et Spoerri [4]. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau I.

TABLEAU I.

Séries.....	T.	A.	B.
Groupe I : Régime normal.			
Taux de cholestérol sérique (mg/100 ml)	44,5 ± 6,1 100 %	43,3 ± 6,9 97 %	40,2 ± 5,8 90 %
Poids des surrénales (mg)	23,0 ± 1,8 100 %	25,9 ± 4,9 113 %	29,8 ± 6,0 129 %
Taux de cholestérol hépatique (g/100 g)	0,212 ± 0,016 100 %	0,214 ± 0,011 107 %	0,243 ± 0,022 115 %
Poids du foie (g)	7,47 ± 0,92 100 %	8,02 ± 0,98 107 %	7,03 ± 0,80 94 %
Masse totale de cholestérol du foie (mg)	15,8 ± 1,9 100 %	17,2 ± 2,4 109 %	16,9 ± 2,0 107 %
Groupe II : Régime hypercholestérolémiant.			
Taux de cholestérol sérique (mg/100 ml)	59,4 ± 9,4 100 %	62,0 ± 6,6 104 %	55,4 ± 5,0 93 %
Poids des surrénales (mg)	19,7 ± 2,9 100 %	24,0 ± 3,3 121 %	26,0 ± 2,6 132 %
Taux de cholestérol hépatique (g/100 g)	0,250 ± 0,017 100 %	0,249 ± 0,018 100 %	0,258 ± 0,013 103 %
Poids du foie (g)	10,05 ± 1,11 100 %	7,66 ± 1,03 76 %	6,68 ± 0,83 66 %
Masse totale de cholestérol du foie (mg)	25,3 ± 4,1 100 %	18,3 ± 1,9 72 %	17,7 ± 2,2 70 %

N. B. — On donne la moyenne arithmétique de chaque grandeur et l'écart maximal probable pour une probabibité de 95 %.

$$e = \tau\sqrt{\frac{\sigma^2}{n}},$$

τ est donné par une table en fonction de la valeur de n (en général $\tau > 2,1$); n, nombre de mesures; σ^2, variance.

Voici résumés les faits les plus significatifs :

1. Le travail musculaire dans les groupes I et II abaisse le taux de cholestérol sérique (série B). Avec le repos, le taux remonte (série A). La diminution passagère du taux de cholestérol sérique doit être mise en relation avec le fait suivant.

2. Les surrénales des animaux (T) recevant un régime hypercholestérolémiant, sont plus petites que celles des animaux (T) recevant un régime normal. Mais, dans les deux groupes, l'exercice augmente le poids des surrénales. Cette augmentation est probablement la conséquence d'une production accrue de corticostéroïdes.

3. Les variations du taux de cholestérol hépatique sont de faible amplitude dans les groupes I et II; mais la réserve totale de cholestérol

hépatique augmente légèrement dans le groupe I, alors qu'elle diminue de façon importante dans le groupe II.

Des expériences sont en cours de réalisation pour nous permettre de préciser l'interprétation de ces résultats (5). En particulier nous étudions la vitesse d'incorporation de l'acétate marqué dans le cholestérol, par des coupes de foie de rats soumis à un travail musculaire.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) S. D. Kobernick et G. Niwayama, *Proc. Soc. Exp. Biol. med.*, 96, 1957, p. 623; *Amer. J. Pathol.*, 35, 1959, p. 675 et 36, 1960, p. 393; N. K. Popova, *Ukrain. Biokhim. Zh.*, 32, 1960, p. 225 et 34, 1962, p. 270; A. L. Myasnikov, M. V. Bavina et Y. T. Pushkar, *Circulation*, 17, 1958, p. 99; A. Koessler, A. Wollenberger et W. Halle, *Acta Biol. et Med. Gen.*, 7, 1961, p. 172; R. Stevenson, *Circ. Res.*, 5, 1957, p. 478; G. S. Duboff et W. W. Stevenson, *Clin. Chem.*, 8, 1962, p. 105.

(2) G. M. Tomkins, H. Sheppard et I. L. Chaikoff, *J. Biol. Chem.*, 201, 1953, p. 137.

(3) W. R. Bloor, *J. Biol. Chem.*, 24, 1916, p. 227.

(4) A. E. Sobel, I. A. Kaye et P. E. Spoerri, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 471.

(5) B. Duperray, *Thèse de Doctorat ès sciences.*

(*Service de Biochimie, Institut National des Sciences appliquées, 20, avenue Albert-Einstein, Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur une méthode de dosage de l'arginine et des groupements guanidyles dans les milieux biologiques et dans les protéines.* Note (*) de MM. **Thadée Staron**, **Claude Allard**, Mlle **Marie-Madeleine Chambre** et M. **Nguyen Dat Xuong**, présentée par M. Maurice Fontaine.

On décrit une méthode rapide de dosage de l'arginine et des groupements guanidyles par le chloro-4 métacrésol, en présence d'hypobromite de sodium.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré l'intérêt analytique que présente le chloro-4 métacrésol dans le dosage des pentoses et de l'acide ribonucléique. Le présent travail étend l'utilisation de ce réactif au dosage de l'arginine et des guanidines substituées.

Notre méthode de dosage — qui s'inspire de celle préconisée initialement par Sakaguchi ([2]) — repose sur la formation d'une coloration jaune plus ou moins intense, quand nous traitons un radical guanidyle [formule (I)], en milieu alcalin, par le chloro-4 métacrésol [formule (II)], en présence d'hypobromite de sodium.

$H_2N—C(=NH)—NH—$ (I)

OH, CH3, Cl (chloro-4 métacrésol) (II)

Cette technique simple et rapide est d'une grande sensibilité : elle permet de doser de 1 à 20 mcg d'arginine dans les protéines, *sans hydrolyse, ni fractionnements préalables*. Elle nous donne des résultats comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs ([3]) qui ont employé l'α-naphtol, l'hydroxy-8 quinoléine, etc.

Réactifs :

1° Solution d'hypobromite de sodium, obtenue en dissolvant 1 ml de brome dans 99 ml de soude N. Cette solution se conserve sans altération pendant 48 h, à + 4°C.

2° Solution à 10 % de chloro-4 métacrésol dans l'alcool éthylique titrant 95 %.

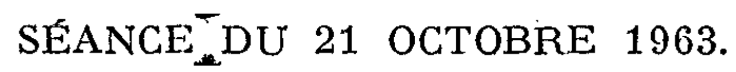
3° Soude N.

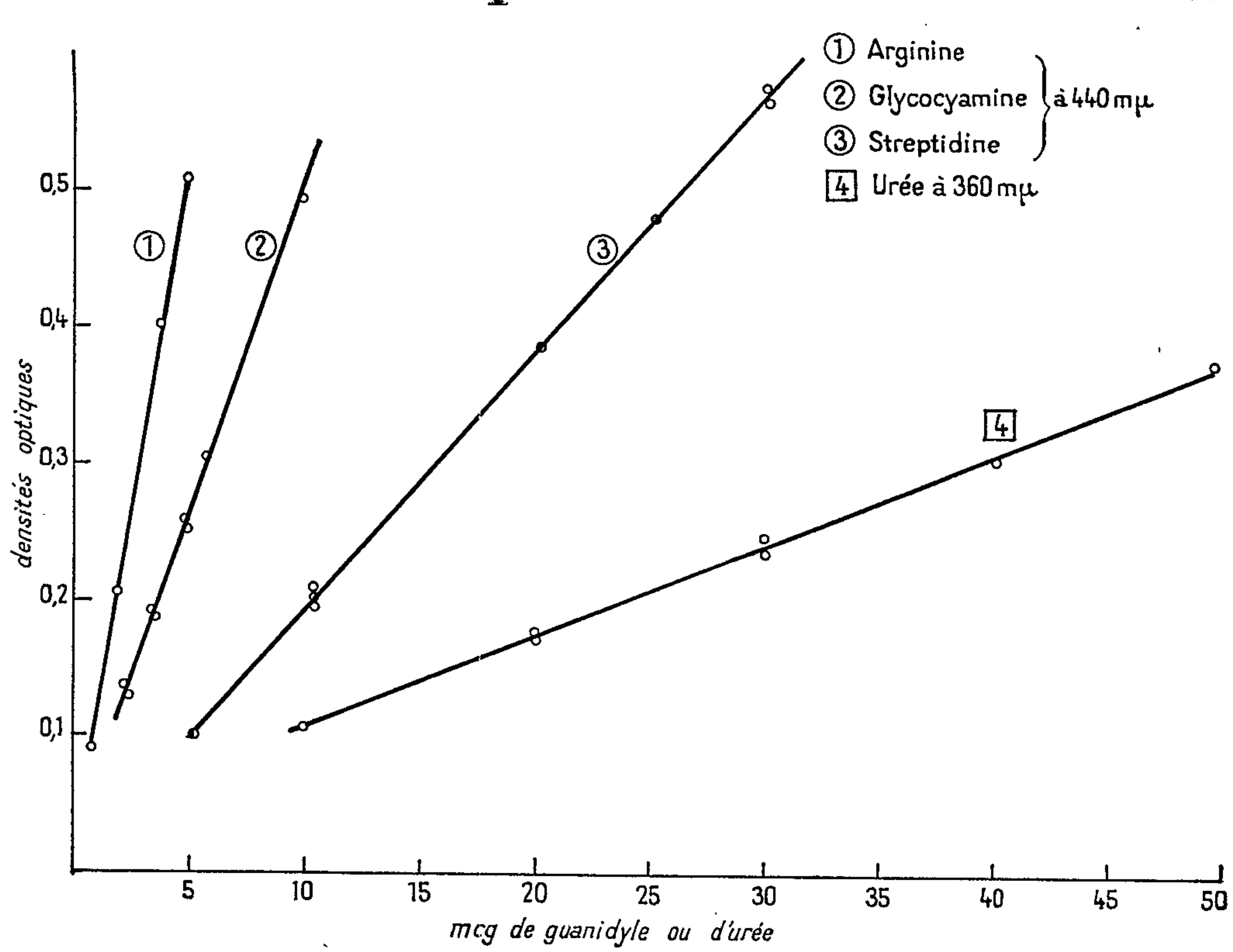
Matériel :

1° Tubes à essai en « pyrex » de 18×180 mm.

2° Pipettes de précision de 1 et 5 ml.

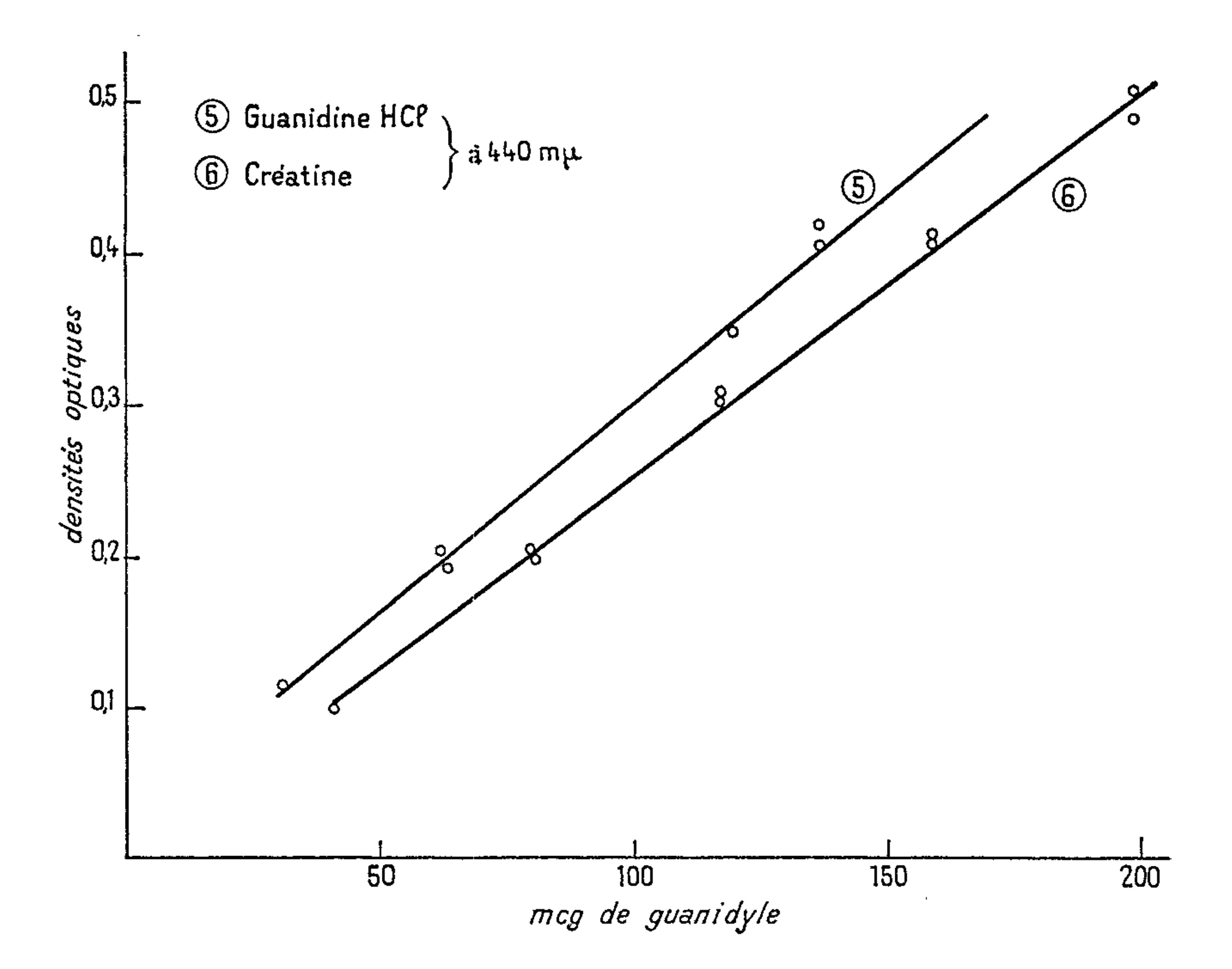
3° Spectrophotomètre.





① Arginine
② Glycocyamine
③ Streptidine
à 440 mμ
④ Urée à 360 mμ
densités optiques
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
mcg de guanidyle ou d'urée

Fig. 1.



⑤ Guanidine HCl
⑥ Créatine
à 440 mμ
densités optiques
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
50
100
150
200
mcg de guanidyle

Fig. 2.

Mode opératoire. — A 0,1 ml d'une solution de guanidine substituée à doser, on ajoute dans l'ordre suivant et en agitant immédiatement après chaque addition :

0,1 ml de solution de chloro-4 métacrésol;

1,5 ml de soude N;

0,5 ml de solution d'hypobromite de sodium.

Ensuite, on effectuera la lecture avec un spectrophotomètre à 440 mμ, la réaction restant stable pendant plus de 1 h.

Discussion et conclusions. — Toutes les guanidines éprouvées : arginine, glycocyamine, streptidine, canavanine, créatine, guanidine, etc. réagissent plus ou moins fortement avec le chloro-4 métacrésol; mais, ce sont surtout l'arginine et la glycocyamine qui donnent la coloration la plus intense et la sensibilité de leur dosage commence à 1 mcg.

L'urée se laisse également doser par notre méthode à partir de 2,5 mcg : toutefois, la lecture doit être faite rapidement à 360 mμ car la réaction est d'une stabilité relative. Cette différence de réactivité de l'urée et des guanidines substituées vis-à-vis du chloro-4 métacrésol permet de doser sélectivement le radical guanidyle dans les milieux biologiques complexes.

L'ammoniaque réagit faiblement et de façon fugace; par contre, les composés d'addition provenant de l'action de l'ammoniaque sur certains sucres sont dosables à partir de 10 mcg et absorbent à 360 mμ comme l'urée.

Aucun résultat n'est obtenu avec la citrulline qui ne donne pas de coloration.

Dans le cas des dosages réalisés directement sur les protéines, ces dernières sont dissoutes à froid dans la soude N, à raison de 10 à 50 mg/ml. Dès que la dissolution des protéines est terminée (au bout de 24 à 48 h, à la température ambiante), on procédera au dosage car le taux en groupements guanidyles, assez instables en milieu alcalin, diminue rapidement.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) TH. STARON, NG. DAT XUONG, CL. ALLARD et Mlle M. M. CHAMBRE, *Comptes rendus* 254, 1962, p. 3048.

(2) S. SAKAGUCHI, *J. Biochem.* (Japon), 5, 1925, p. 133 et 37, 1950, p. 231.

(3) *Cf.* par exemple : P. EGGLETON, S. R. ELSDEN et N. GOUGH, *Biochem. J.*, 37, 1943, p. 526; H. ROSENBERG, A. H. ENNOR et J. F. MORRISON, *Ibid.*, 63, 1956, p. 153.

(*Service de Biochimie de la Station Centrale de Pathologie végétale, I. N. R. A., Versailles*
et *Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., Gif-sur-Yvette.*)

BACTÉRIOLOGIE. — *Lyophilisation du lysotype A de* S. typhi : *influence de la concentration bactérienne.* Note (*) de MM. **Jean-François Vieu**, **Pierre Nicolle** et Mme **Gisèle Diverneau**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La stabilité des lysotypes de plusieurs souches de *S. typhi* appartenant à divers sous-types du lysotype A a été appréciée après lyophilisation, en fonction de la concentration bactérienne. Bien que ce facteur ait un net retentissement sur les pourcentages de mortalité des bactéries lyophilisées, aucune modification des chimiotypes et aucune altération des images de sensibilité à 87 bactériophages Vi ou non Vi n'a été observée.

Dans une Note précédente ([5]), nous avons étudié la stabilité après lyophilisation de 27 lysotypes de *S. typhi* représentés par 49 cultures différentes : aucune altération des images de leur sensibilité spécifique à 72 préparations adaptées du bactériophage Vi II n'avait été observée dans les subcultures pratiquées immédiatement après lyophilisation.

Parmi les différents facteurs qui peuvent intervenir dans le résultat de la lyophilisation des bactéries vivantes, il en est un qui concerne les bactéries elles-mêmes et dont plusieurs auteurs ont étudié l'influence sur le pourcentage de mortalité et sur une éventuelle sélection parmi la population microbienne : c'est le nombre des bactéries présentes dans la suspension à lyophiliser ([1]).

En soumettant à la cryodessiccation diverses cultures de *S. typhi* représentant plusieurs lysotypes, sous forme de suspensions microbiennes de concentrations variées, nous avons essayé d'apprécier l'action de ce facteur sur la stabilité des lysotypes et des chimiotypes.

Les lyophilisations ont été effectuées avec le même appareillage et dans les mêmes conditions que précédemment [([5]), ([6])]. Trois préparations différentes de chaque souche de *S. typhi* ont été lyophilisées en solution de peptone (peptone trypsique, 30 ‰; chlorure de sodium, 6 ‰; eau, 1000; pH 7,5) : une suspension mère (environ 1.10^9 bactéries/ml) et deux dilutions (10^{-4} et 10^{-6}) de celle-ci.

Les ampoules, scellées sous vide, ont été ouvertes : 1° 24 h ou 48 h après la lyophilisation; 2° dans le même délai, mais après un chauffage de 30 mn à 100°C; 3° après une conservation de 6 mois à + 4°C.

Dans tous les cas le produit sec a été resuspendu dans le même volume d'eau peptonée (1 ml) que celui de la suspension initiale et l'on a étudié le pourcentage de mortalité, le lysotype et le chimiotype.

Les numérations bactériennes avant et après lyophilisation ont été faites en plusieurs exemplaires sur milieu gélosé (peptone trypsique, 20 ‰; chlorure de sodium, 6 ‰; gélose en branches, 17 ‰; eau, 1000; pH 7,5). D'autre part, une goutte (1/40 de millilitre) de la suspension résultant de la réhydratation du contenu de chaque ampoule a été inoculée à 10 ml d'eau peptonée; après une incubation de 18 h à 37°C, cette subculture a

été utilisée pour les lysotypies effectuées suivant une variante de la technique originelle de Craigie et pour définir le chimiotype par la recherche de la fermentation de l'arabinose et du xylose [([3]), ([4])].

Les résultats que nous rapportons ici concernent uniquement le lysotype A et quelques-uns de ses sous-types. A l'inverse des 27 lysotypes étudiés auparavant ([6]), qui étaient définis par leur sensibilité élective à certaines des préparations adaptées du bactériophage Vi II, les cultures de *S. typhi* appartenant au lysotype A sont, en effet, caractérisées par leur sensibilité globale à la totalité des bactériophages Vi II distribués par le Laboratoire de Référence du Comité international de Lysotypie entérique; de plus, il est possible de les classer en neuf sous-types différents en les éprouvant par les 14 bactériophages de la lysotypie complémentaire ([2]) parmi lesquels figurent 12 bactériophages non Vi.

Les cultures examinées avant et après lyophilisation ont donc été éprouvées par 87 bactériophages différents, auxquels on a adjoint les phages Vi I et Vi IV (mélange des phages Vi I et Vi IV de Craigie et Brandon) et Vi VII de Brandis.

	S. typhi n° 59.1. Préparations en eau peptonée			*S. typhi* n° 54.1013. Préparations en eau peptonée		
	non dilué.	dilution 10^{-4}.	dilution 10^{-6}.	non dilué.	dilution 10^{-4}.	dilution 10^{-6}.
Avant lyophilisation :						
n-bactéries par ml	$2,33.10^9$	$3,72.10^5$	$3.57.10^3$	$1,93.10^9$	$5,18.10^5$	$4,97.10^3$
Lysotype	A	A	A	A	A	A
Sous-type	Douala	Douala	Douala	Montréal	Montréal	Montréal
Chimiotype	II	II	II	I	I	I
Après lyophilisation :						
Mortalité (%)	36,06	41,67	42,30	37,83	44,21	64,12
Lysotype	A	A	A	A	A	A
Sous-type	Douala	Douala	Douala	Montréal	Montréal	Montréal
Chimiotype	II	II	II	I	I	I
Après lyophilisation et chauffage (100°C × 30 mn) :						
Mortalité (%)	59,57	67,48	72,83	82,23	85,76	74,65
Lysotype	A	A	A	A	A	A
Sous-type	Douala	Douala	Douala	Montréal	Montréal	Montréal
Chimiotype	II	II	II	I	I	I
Après 6 mois à + 4 °C :						
Mortalité (%)	48,94	79,35	72,47	47,67	96,55	86,68
Lysotype	A	A	A	A	A	A
Sous-type	Douala	Douala	Douala	Montréal	Montréal	Montréal
Chimiotype	II	II	II	I	I	I

Dans le tableau ci-contre nous avons rassemblé les résultats concernant deux cultures de *S. typhi* : *S. typhi* n° 59.1 (lysotype A, sous-type Douala, chimiotype II) et *S. typhi* n° 54.1013 (lysotype A, sous-type Montréal, chimiotype I).

Ils sont analogues à ceux que nous avons obtenus dans les mêmes conditions en étudiant d'autres *S. typhi* du lysotype A appartenant aux sous-types Oswestry, Welshpool, Coquilhatville et Chamblee, compte tenu de la sensibilité propre de chaque souche à la cryodessiccation.

Les conclusions qui se dégagent de ces expériences sont les suivantes :

1° En ce qui concerne les pourcentages de mortalité, ceux-ci sont, en général, influencés par la concentration microbienne de la suspension (en solution de peptone) avant lyophilisation. La proportion des bactéries devenues après lyophilisation incapables de se développer sur le milieu gélosé utilisé pour les numérations, est d'autant plus importante que la concentration de la suspension initiale est plus faible. Ce fait qu'on retrouve, chez toutes les *S. typhi* éprouvées, devient particulièrement évident lorsque les bactéries desséchées ont été conservées plusieurs mois à + 4°C.

2° Dans l'interprétation des résultats il faut également tenir compte du nombre réel des bactéries viables présentes dans les suspensions microbiennes après réhydratation du contenu des ampoules : pour une même souche de *S. typhi* et dans chaque épreuve, il varie suivant la préparation considérée. C'est ainsi que 24 h après lyophilisation, la préparation non diluée de *S. typhi* n° 59.1 (titre initial : $2{,}33.10^9$ bactéries/ml; mortalité : 36,06 %) contient $1{,}49.10^9$ bactéries viables/ml, alors que la troisième préparation (dilution 10^{-6}; titre initial : $3{,}57.10^3$ bactéries/ml; mortalité : 42,30 %) ne renferme plus que $2{,}06.10^3$ bactéries viables/ml. De sorte que les subcultures consécutives à un ensemencement uniforme de 1/40 de millilitre de ces préparations, sont, en fait, obtenues à partir de deux inoculums très différents, dont l'un est environ 700 000 fois plus riche que l'autre : $3{,}7.10^7$ bactéries viables pour le premier et 50 bactéries viables pour le second.

3° La lysotypie des subcultures par les bactériophages spécifiques Vi et non Vi a révélé une remarquable stabilité des lysotypes, complétant ainsi les résultats de notre précédent travail. Nous n'avons pas observé d'altérations des images lysotypiques pouvant être imputées à la cryodessiccation et témoignant d'une sélection de mutants non Vi. Jusqu'à présent, la concentration de la suspension microbienne avant lyophilisation n'a paru exercer aucune influence sur le lysotype des subcultures, à condition cependant que les bactéries examinées soient en forme Vi^+ et qu'elles n'aient pas été entièrement détruites par la lyophilisation. Le cas des souches de *S. typhi* aliénosensibles et des souches Vi^+ non lysotypables (groupe I + IV) n'a pas été envisagé ici et doit faire l'objet d'une publication ultérieure.

4° On sait l'importance des chimiotypes en épidémiologie de la fièvre typhoïde : pour chaque culture de bacille typhique, il est d'un grand intérêt d'adjoindre à la détermination du type bactériophagique l'épreuve biochimique sur le xylose et l'arabinose. Dans le cas du lysotype A, les cultures que nous avons étudiées, ou bien appartiennent à un chimiotype

déterminé (sous-type Douala, chimiotype II; sous-types Welshpool, Chamblee et Coquilhatville : chimiotype I) ou bien se répartissent en deux chimiotypes différents à l'intérieur d'un même sous-type (sous-types Oswestry et Montréal : chimiotypes I et II). La stabilité des chimiotypes après lyophilisation a été observée dans nos expériences aussi régulièrement que celle des lysotypes. La concordance des deux épreuves est remarquable : elle permet d'affirmer que, dans les conditions de l'expérience, la concentration microbienne de la suspension à lyophiliser ne semble pas avoir d'influence notable sur la stabilité des chimiotypes et des lysotypes, alors qu'elle a un net retentissement sur le nombre des bactéries ayant survécu à la lyophilisation.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) R. HECKLY, *Adv. in Appl. Microbiol.*, 3, 1961, p. 1-72.
(2) P. NICOLLE, G. DIVERNEAU et J. BRAULT, *Bull. Res. Council Israel*, 7 E, 1958, p. 89-100.
(3) P. NICOLLE, J. NICOLLE et G. DIVERNEAU, *Ann. Inst. Pasteur*, 101, 1961, p. 211-233.
(4) P. NICOLLE, J.-F. VIEU, R. SKALOVA et J. BRAULT, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 994.
(5) J.-F. VIEU et G. DIVERNEAU, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3149.
(6) J.-F. VIEU et P. NICOLLE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 209.

(*Institut Pasteur, Service des Bactériophages.*)

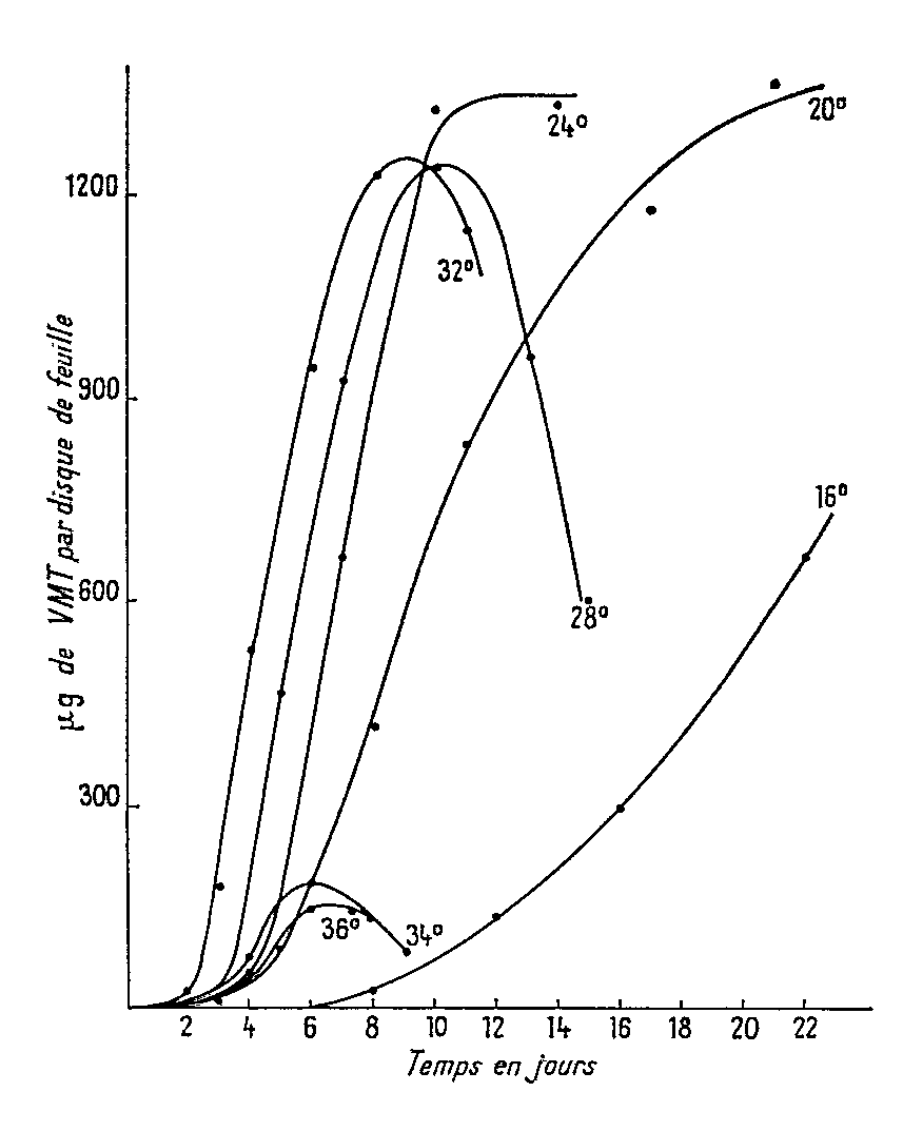
VIROLOGIE. — *Effets de diverses températures sur la cinétique du développement du virus de la mosaïque du Tabac* (1). Note (*) de Mlles **Geneviève Lebeurier** et **Marie Laure Badre**, présentée par M. Roger Gautheret.

La température optimale pour la multiplication du virus de la mosaïque du Tabac (V. M. T.) dans des disques de feuilles immergés est de l'ordre de 24°. Les températures supra-optimales provoquent le déclenchement de la destruction des virions, destruction qui se double d'une action sur les processus de multiplication eux-mêmes quand les températures de survie dépassent 32°. Les températures infra-optimales semblent provoquer seulement un ralentissement du cycle de développement du virus.

De nombreux travaux relatifs à l'action de la température sur la multiplication des virus ont déjà été publiés tant dans le domaine des virus des animaux [(5), (6)] que dans celui des virus des végétaux (3). Ce facteur semble agir sur certaines phases du développement viral et permettre la sélection de mutants ayant des températures optimales de développement diverses et des pouvoirs pathogènes différents. Dans le domaine des virus des plantes les résultats décrits sont parfois contradictoires et surtout incomplets. En effet, la plupart des auteurs ont étudié la multiplication d'un virus donné à une ou deux températures, mais aucun des articles parus ne donne un aperçu général de la cinétique du développement d'un virus en fonction de différentes températures. Le travail rapporté dans cette présente Note vise à combler cette lacune.

Matériel et méthodes. — Des disques de 45 mm de diamètre sont prélevés sur des feuilles de *Nicotiana tabacum* variété Judy Pride âgés de 2 à 3 mois et se développant dans une serre climatisée (25°) pratiquement stérile. Chaque disque est inoculé avec 0,1 ml d'une suspension de virus de la mosaïque du Tabac (V. M. T), souche commune, purifié, à différentes concentrations allant de 5.10^{-6} à 1.10^{-3} g/ml selon les expériences. Les disques sont disposés 20 mn après leur inoculation dans des cristallisoirs contenant une solution minérale de Knop diluée au 1/3. Ces cristallisoirs ont été préalablement placés dans des cuves remplies d'eau et maintenues aux températures suivantes : 16, 20, 24, 28, 32, 34 et 36° (± 0°,1) par des thermostats Haake. Toutes les manipulations se font dans des conditions de stérilité. Les expériences ont lieu en lumière continue (800 lx). A différents intervalles de temps, les disques sont prélevés et congelés. L'état physiologique des disques (vérifié par estimation de leur taux de protéosynthèse) conditionne la durée maximale de survie : cette dernière est plus élevée aux températures basses qu'aux températures élevées. Les disques sont broyés en présence de tampon phosphate 0,01 M, ClNa 9 ‰ à pH 7,0 et de sable de Fontainebleau; l'homogénat est ajusté à 10 ml. Le broyat subit une centrifugation à 4 000 t/mm, le surnageant

est recueilli et centrifugé à 10 000 t/mn durant 40 mn. (Dans ces conditions, la perte moyenne en virus est inférieure à 1 % et les surnageants obtenus sont limpides.) La teneur en virus du surnageant est évaluée sérologiquement par une technique qui sera décrite en détail dans un Mémoire ultérieur et dérivant de la méthode de Lowry et coll. ([4]). La concentration en virus est exprimée en microgrammes pour un disque de feuille. Chaque point de chaque courbe est la moyenne de cinq mesures. On utilise cinq disques pour une mesure.



Résultats. — Ils sont résumés par la figure; on voit que :

1° Le rendement maximal en virions est le même quand la multiplication a lieu à des températures comprises entre 20 et 32° : les différences entre les valeurs obtenues n'étant pas significatives. A 16° la durée de survie des disques ne pouvant excéder 22 jours, le rendement maximal n'est pas obtenu, toutefois, on est en droit de penser, d'après l'aspect de la courbe, que ce dernier pourra être atteint. On peut donc considérer que dans une cellule infectée où la multiplication du V. M. T. est compatible avec la survie de la cellule, le développement du virus s'arrête à un moment précis : une cellule ne pouvant synthétiser qu'une quantité définie de virions. Il est vraisemblable qu'intervient dans ce cas un mécanisme de régulation.

2° Une fois la teneur maximale atteinte, le virus peut, selon les températures auxquelles le matériel végétal est soumis, soit rester stable, soit être dégradé. Quand, dans nos conditions expérimentales, la température de survie ne dépasse pas 24°, les particules restent apparemment stables;

c'est à cette température qu'on observe la concentration la plus élevée en virions, on peut alors considérer que la température optimale de développement du V. M. T. est de l'ordre de 24°. Pour des températures supérieures une diminution de la teneur en antigène viral se manifeste plus ou moins tardivement. Or, on sait que les particules de V. M. T. ne présentent pas de phénomène de renouvellement (2) et que l'expression de la teneur en virus d'un tissu à un moment déterminé n'est pas celle d'un équilibre dynamique : la destruction du virus dans une cellule serait donc un phénomène n'intervenant qu'à partir d'une température critique située entre 24 et 28° et dépendant d'un état physiologique particulier de la cellule infectée. (Notons que le V. M. T. est, *in vitro*, parfaitement stable à des températures beaucoup plus élevées.)

3° A partir de 34° le rendement en virions est plus faible, il est seulement égal à 10 % du rendement obtenu au cours du développement du virus à la température optimale. A ces températures supra-optimales, la multiplication des virions est ralentie et la teneur maximale atteinte dès le 7e jour de survie : à ce stade apparaît également une diminution de la teneur en antigène viral. Il est logique de penser qu'au-delà de 32° se produisent à la fois une accélération du processus de dégradation déjà observé à 28° et l'apparition d'une action sur certaines phases du cycle de développement viral. Un travail publié ultérieurement discutera de ce point.

En conclusion :

— Le rendement maximal en virions est atteint pour des températures comprises entre 20 et 32°.

— La température optimale de multiplication est de l'ordre de 24°.

— Les températures supra-optimales provoquent le déclenchement d'un processus de destruction du virus.

— Au-dessus de 32° le processus de destruction se double d'une perturbation de la multiplication du virus.

— Les températures infra-optimales semblent seulement allonger le déroulement des diverses phases du cycle de développement viral.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) Travail réalisé grâce à l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) L. Hirth, R. Engler et M. Milot, *Ann. de la nutrition*, 1963, p. B 291-B 304.

(3) B. Kassanis, *Adv. in virus Research*, 4, 1957, p. 221-241.

(4) O. L. Lowry, N. J. Rosebrough et A. L. Far, *J. Biol. Chem.*, 1951, p. 193-265.

(5) A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Institut Pasteur*, 98, 1960, p. 173-203.

(6) A. Lwoff et M. Lwoff, *Ann. Institut Pasteur*, 101, 1961, p. 469-477.

(*Institut de Botanique, Strasbourg*
et Centre de Recherches nucléaires, Strasbourg-Cronenbourg.)

VIROLOGIE. — *Effet cytolytique de l'agent du trachome et de l'agent de la conjonctivite à inclusions sur cultures de fibroblastes embryonnaires humains.* Note (*) de M[lle] **Josette Lassalle**, présentée par M. Pierre Lépine.

Une souche d'agent du trachome (SA 2) et une souche d'agent de la conjonctivite à inclusions (LB 1) se sont montrées cytolytiques pour une culture de fibroblastes embryonnaires humains.

Les agents du trachome et de la conjonctivite à inclusions cultivés actuellement avec facilité dans le sac vitellin de l'œuf de poule embryonné ont, en cultures de tissu, un effet cytopathogène; jusqu'alors, on n'avait constaté aucun effet cytolytique important. F. B. Gordon, A. L. Quan et R. W. Trimmer (1960) (1) ont utilisé des explants d'endoderme d'embryon de Poulet; G. Furness, D. Graham, P. Reeve et L. H. Collier (1960) (2) ont mis au point la culture sur cellules Héla et une méthode de titrage par comptage des inclusions formées (3). H. Bernkopf, P. Mashiah et B. Maythar (1960) (4) utilisent les cellules FL, M. Pollard, T. J. Starr, Y. Tanami et R. W. Moore (1960) (5) les cellules FAM et les cellules de Mc Coy. Des essais récents ont été effectués avec succès en vue de déceler l'agent trachomateux en culture de tissu à partir de conjonctive humaine (6) ou simienne (7). De nombreux types cellulaires ont été expérimentés avec des résultats positifs. Mais les passages en série ne peuvent se faire qu'après éclatement des cellules grâce aux ultrasons ou à l'homogénéiseur de Potter. Et certaines souches d'agents trachomateux n'ont jamais d'effet cytopathogène quelles que soient les cellules utilisées.

Nous décrivons ici l'effet cytolytique obtenu sur fibroblastes embryonnaires humains avec une souche d'agent trachomateux et une souche d'agent de conjonctivite à inclusions.

Agent infectieux. — Les souches utilisées sont la souche SA 2 de trachome et la souche LB 1 de conjonctivite à inclusions qui nous ont été adressées par M. L. H. Collier. Elles sont conservées par culture dans le sac vitellin de l'œuf de Poule embryonné. Les protéines et les lipides du sac vitellin ont été éliminés en grande partie par action de la trypsine 30 mn à 37° et par centrifugations différentielles à + 4°. Le dernier culot est repris dans le milieu de culture de tissu à des dilutions allant de 1/25 à 10^{-4}.

EXPLICATION DES FIGURES.

Coloration May-Grünwald-Giemsa.

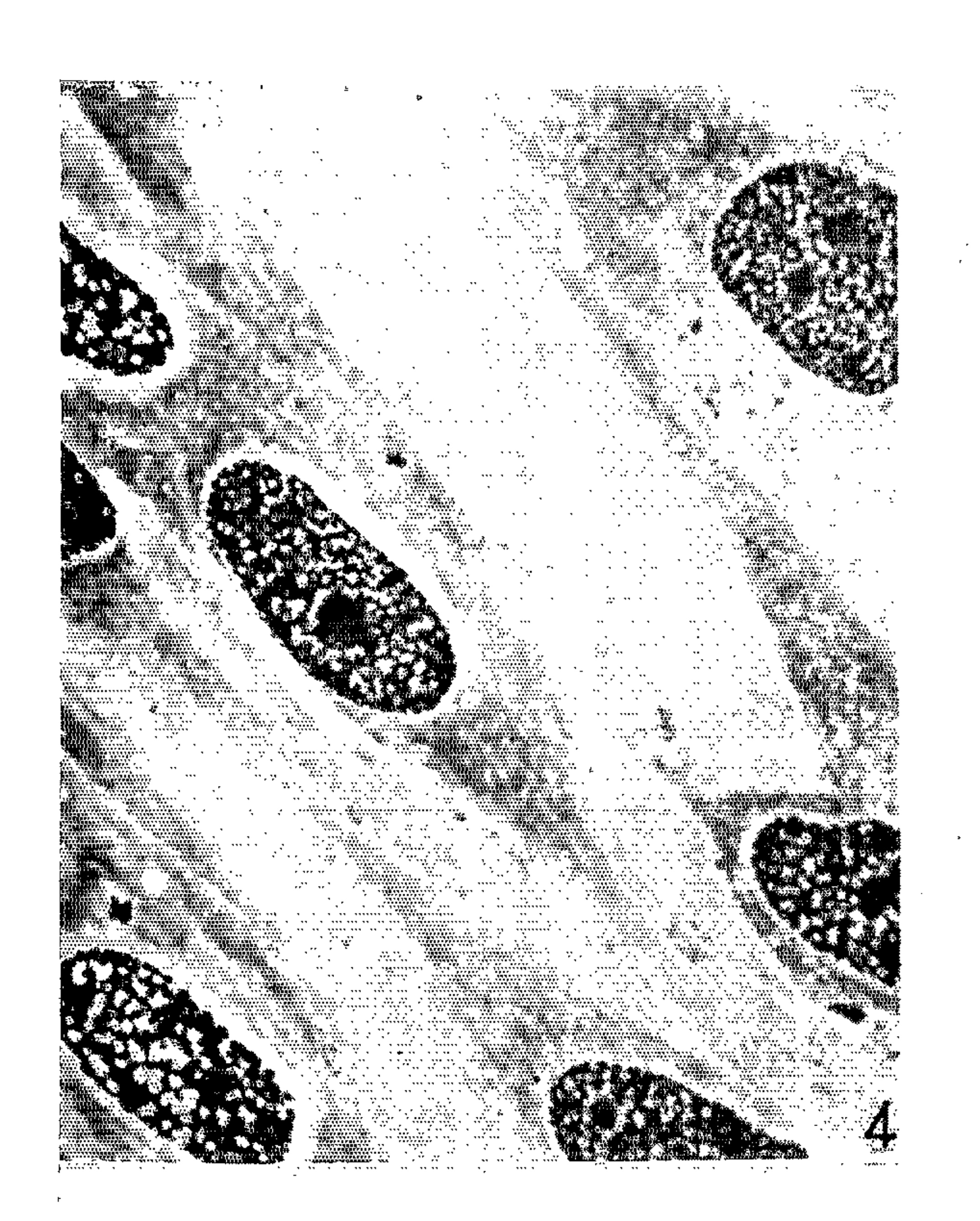
Souche LB 1 sur fibroblastes embryonnaires humains :

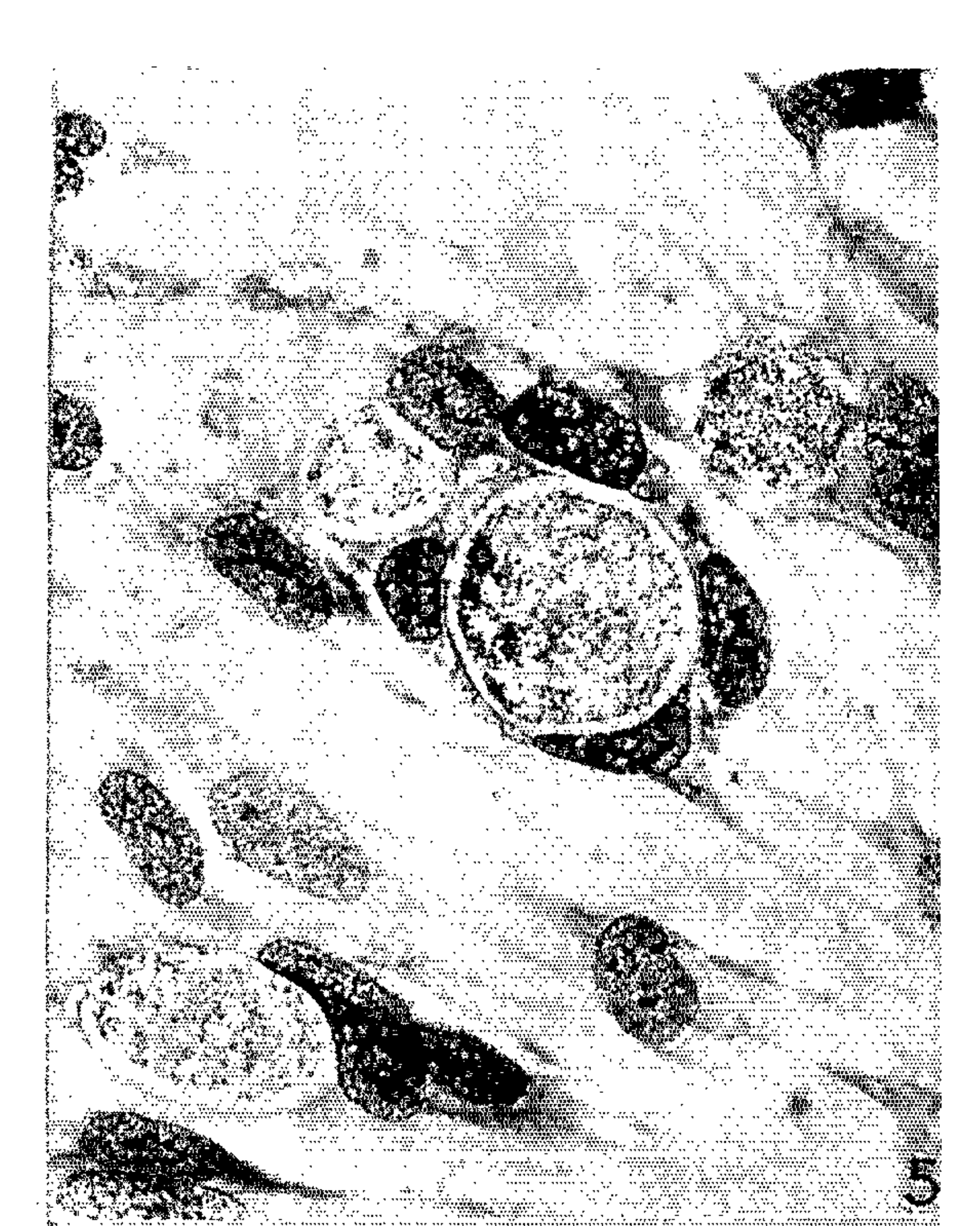
Fig. 1 (Oc. × 6, Ob. × 80, G × 1000), 17e heure.
Fig. 2 (Oc. × 6, Ob. × 50, G × 610), 46e heure.
Fig. 3 (Oc. × 6, Ob. × 80, G × 1000), 4e jour.


1




3


4


5



Souche SA 2 sur fibroblastes embryonnaires humains :
Fig. 4 (Oc. × 6, Ob. × 80, G × 1000), 17e heure.
Fig. 5 (Oc. × 6, Ob. × 50, G × 610), 41e heure.
Fig. 6 (Oc. × 6, Ob. × 80, G × 1000), 41e heure.

Cultures cellulaires. — Il s'agit d'une souche de fibroblastes embryonnaires humains, originaire du tissu musculo-cutané qui nous a été fourni par M. Maitre (Lyon) et entretenue en milieu de Eagle. Elle fut utilisée entre le 14e et le 37e passage. Pour les expériences rapportées, les cultures ont été faites en tubes à lamelle et inoculées entre le 3e et le 7e jour. Parallèlement des inoculations sont faites sur cellules Héla.

Technique d'expérience. — L'évolution infectieuse est interrompue de façon régulière à partir de la 13e heure toutes les 2 ou 3 h. Après examen des cultures au microscope, les lamelles sont coupées en deux au diamant. Une moitié est colorée à l'iode selon la technique de M. J. Gilkes, C. H. Smith et J. Sowa [8]; elle met en évidence l'enveloppe glucidique des inclusions. L'autre moitié est colorée au May-Grünwald-Giemsa; elle montre les corps initiaux et les corps élémentaires. Pour contrôle, un sac vitellin d'œuf embryonné non inoculé, ayant subi le même procédé de purification que les sacs infectés, est mis également sur cultures de tissu. Celles-ci sont observées parallèlement.

Résultats. — L'évolution de l'infection des fibroblastes embryonnaires humains par la souche SA 2 et par la souche LB 1 est identique. Dès la 13e heure nous remarquons dans le cytoplasme, souvent près du noyau, de gros corps colorés en bleu au May-Grünwald-Giemsa, de forme irrégulière, parfois groupés par deux, ayant l'aspect de ce qu'il est coutumier d'appeler des corps initiaux (*fig.* 4). Certaines cellules possèdent deux corps initiaux éloignés l'un de l'autre. Très vite, à la 15e heure, apparaissent des vacuoles contenant plusieurs corps initiaux serrés les uns contre les autres (*fig.* 1). A la 21e heure, dans certaines de ces vacuoles, on peut voir de petits corpuscules arrondis, colorés en rouge au May-Grünwald-Giemsa, ayant la morphologie de corps élémentaires. Ils existent dans presque toutes les vacuoles à la 23e heure. Les corps élémentaires augmentent en nombre, les corps initiaux diminuent et les vacuoles augmentent de volume envahissant tout le cytoplasme et refoulant le noyau. A la 41e heure, les corps élémentaires sont libérés à l'extérieur des cellules (*fig.* 3 et 6), ce qui diminue de façon appréciable la quantité de vacuoles observées à la 46e heure. A ce moment on remarque quelques vacuoles avec corps initiaux. Le 3e jour, on retrouve simultanément tous les stades du processus infectieux dans les cellules restantes. Vers les 5e ou 6e jours il ne reste plus que des débris cellulaires et des noyaux isolés.

Dans les cellules Héla, l'évolution est identique jusqu'à la 41e heure. Mais il n'y a qu'une très minime libération de corps élémentaires. Le cyto-

plasme est entièrement envahi par ceux-ci, qui refoulent le noyau, mais restent à l'intérieur de la cellule.

Les cultures de tissu mises en contact avec le sac vitellin d'œuf non inoculé, traité comme les sacs infectés, ne subissent aucune de ces altérations. Il en est de même des tubes de culture de tissu témoins non inoculés. Au 10e jour, toutes les cellules sont encore intactes.

Jusqu'ici nous n'avons pas pu obtenir plus de trois passages en série, sans doute en raison de la grande labilité des corps élémentaires à 37°. Les résultats semblent meilleurs en passant avec le milieu de culture les cellules décollées à l'aide d'une pipette.

Nos expériences démontrent l'effet cytolytique important obtenu sur fibroblastes embryonnaires humains avec les souches SA 2 et LB 1; de nouvelles expériences comporteront des essais de passages en série, de titrage et de culture des souches n'ayant jusqu'à maintenant aucun effet cytopathogène en culture de tissu.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) F. B. GORDON, A. L. QUAN et R. W. TRIMMER, *Science*, 131, 1960, p. 733.

(2) G. FURNESS, D. GRAHAM, P. REEVE et L. H. COLLIER, *Rev. intern. Trachome*, n° 4, 1960, p. 574.

(3) G. FURNESS, D. GRAHAM et P. REEVE, *J. gen. Microbiol.*, 23, 1960, p. 613.

(4) H. BERKOPF, P. MASHIAH et B. MAYTHAR, *Bull. Res. Council Israel*, 8 E, 1960, p. 121.

(5) M. POLLARD, T. J. STARR, Y. TANAMI et R. W. MOORE, *Proc. Soc. exp. Biol. med.*, 104, 1960, p. 223.

(6) G. B. MAGRUBER, F. B. GORDON, A. L. QUAN, H. R. DRESSLER, *Naval med. Res. Inst.*, 69, 1963, p. 300.

(7) F. B. GORDON, G. B. MAGRUBER, A. L. QUAN et H. G. ARM, *Proc. Soc. exp. Biol.*, 112, 1963, p. 236.

(8) M. J. GILKES, C. H. SMITH et J. SOWA, *Rev. intern. Trachome*, 36, 1956, p. 220.

(*Institut Pasteur, Service des Virus.*)

VIROLOGIE. — *Pouvoir infectieux et propriétés de l'acide ribonucléique du virus de l'hépatite infectieuse du Caneton.* Note (*) de M. **José Antonio Vindel**, présentée par M. Clément Bressou.

L'acide ribonucléique du virus de l'hépatite infectieuse du Caneton est extrait par le phénol à froid. Son pouvoir infectieux est recherché sur l'embryon de Poulet à des âges différents et par plusieurs voies d'inoculation. Les résultats les plus constants sont obtenus sur des embryons de 7 jours inoculés dans le sac amniotique.

Gierer et Schramm ([1]), Fraenkel-Conrat et coll. ([2]), ont découvert le pouvoir infectieux spécifique de l'acide ribonucléique extrait d'un virus. Ils ont établi que l'acide ribonucléique (RNA) du virus de la mosaïque du Tabac peut porter seul l'information génétique nécessaire à la reconstitution du virus pathogène dans l'organisme hôte. Postérieurement, de nombreux auteurs [([3]), ([4]), ([7])] ont appliqué la méthode de Gierer et Schramm à une série chaque jour plus étendue de virus pathogènes pour les animaux.

Dans la présente Note, sont rapportés les résultats de nos recherches sur le pouvoir pathogène chez l'embryon de Poulet du RNA, extrait par la méthode au phénol, du foie, du liquide allantoïdien et de la membrane chorio-allantoïdienne, d'embryons inoculés avec le virus de l'hépatite infectieuse du Caneton. Nous avons spécialement étudié l'influence des différentes voies d'inoculation du RNA, celle de l'âge des embryons à l'inoculation, la dose létale 50 % (DL_{50}) et la conservation du RNA extrait.

Foie et membrane chorio-allantoïdienne (MCA) des embryons inoculés avec le virus de l'hépatite sont broyés avec un appareil de Potter. Le broyat est mis en suspension dans un volume égal de tampon phosphate (pH 7,2). Après centrifugation à 1500 g pendant 5 mn, la suspension, considérée comme suspension concentrée de virus, est traitée selon la méthode de Gierer et Schramm pour en extraire le RNA viral. Toutes les opérations sont pratiquées à la température du laboratoire.

On prépare également un RNA infectieux en homogénéisant directement le matériel virulent (foie et MCA) broyé avec du tampon et un égal volume de phénol saturé d'eau. Le broyage en présence de phénol a l'avantage de permettre l'extraction du RNA viral, et en même temps, des composants du tissu infecté formés pendant la synthèse virale [([3]), ([4])].

Le RNA est extrait du broyat dilué à 10^{-1} dans un tampon phosphate pH 7,2, amené à 0,1 M de NaCl. Cet RNA est dilué par puissance de 10 dans le même tampon, amené à 1 M NaCl par addition de NaCl 5 M. Le titrage du pouvoir infectieux est effectué sur des embryons de poulets inoculés dans le sac amniotique en utilisant six embryons par dilution sous un volume de 0,2 ml.

Résultats. — Quand le RNA est extrait de la suspension concentrée du virus, la mortalité embryonnaire ne s'observe que de façon inconstante. Par contre, le RNA extrait du broyat de foie et de MCA, en homogénéisant directement avec le phénol, provoque régulièrement l'infection de l'embryon comme le montre le tableau suivant :

	Mortalité sur six embryons.									
Inoculum.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10(*).
Virus complet	6	6	6	6	6	6	5	4	3	0
RNA (virus concentré)	2	0	1	0	0	–	–	–	–	–
RNA à partir de foie et MCA	5	4	2	0	0	–	–	–	–	–

(*) Ces titres correspondent à l'inverse du logarithme de la dilution.

Les DL_{50} calculées selon Reed et Muench, sont respectivement de $10^{-2,35}$ pour le RNA et de $10^{-8,42}$ pour le virus complet. Le RNA a donc, dans les présentes conditions expérimentales, un pouvoir létal de l'ordre de 0,0001 % par rapport à celui du virus complet ([6]).

Le RNA inoculé sur la membrane chorio-allantoïdienne ou dans le sac allantoïdien ne produit pas de mortalité quel que soit l'âge de l'embryon à l'inoculation; mais l'inoculation du RNA dans le sac amniotique fournit des résultats constants et positifs.

Avec le virus complet, l'âge optimal pour le développement des lésions typiques de l'hépatite infectieuse est de 9 jours. L'inoculation du virus avant cette date produit la mort de l'embryon sans appariton de lésions caractéristiques. Les embryons inoculés au 12e jour d'incubation, avec des dilutions faibles, mais néanmoins pathogènes pour des embryons plus jeunes, ne meurent pas et nous avons pu observer certains d'entre eux jusqu'au 23e jour d'incubation. L'embryon ne parvient pas à éclore; son poids moyen est de 23 g; il est complètement dépourvu de plumes et ses membres sont très courts; la MCA est œdémateuse et le liquide allantoïdien a un volume très réduit. L'inoculation du RNA viral provoque la mort avec apparition des lésions typiques chez l'embryon quand celui-ci est inoculé au 7e jour d'incubation. L'inoculation à des embryons de 9 jours donne des résultats très variables ([6]).

Les résultats différents obtenus avec le RNA extrait de la suspension concentrée du virus et le RNA extrait directement du broyat de foie et MCA ont peut-être pour origine la plus grande concentration, dans ce dernier cas, du RNA extrait des formes provirales [([3]), ([4])]. La voie d'inoculation a une grande influence sur les résultats obtenus, vraisemblablement par l'action de la ribonucléase tissulaire qui produit la destruction du RNA avant qu'il n'ait pénétré dans les cellules sensibles ([4]). Il faut, en effet, que le RNA infectieux soit introduit dans une cellule en état de compétence pour qu'il y ait réplication. La vitesse de ce dernier processus est une fonction positive de la concentration des cellules compétentes et de celle

du RNA. Or, celle-ci est comparativement très inférieure au nombre initial de particules virales en raison de l'effet dénaturant de l'extraction.

Le RNA en solution s'altère rapidement sans doute à cause des traces de ribonucléase présentes dans les extraits ([5]). Pour cette raison, l'extraction doit être opérée immédiatement avant l'utilisation.

Si l'âge au moment de l'inoculation semble avoir une grande importance dans l'apparition des lésions, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer la différence observée, de ce point de vue, entre virus complet et RNA extrait.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

([1]) A. GIERER et G. SCHRAMM, *Nature*, 177, 1956, p. 702-703.

([2]) H. FRAENKEL-CONRAT, B. SINGER et R. C. WILLIAMS, *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 1957, p. 87-89.

([3]) J. HUPPERT et F. K. SANDERS, *Nature*, 182, 1958, p. 515-516.

([4]) H. F. MAASSAB, *Proc. Nat. Acad. Sc. Wash.*, 45, 1959, p. 877-881.

([5]) J. P. FAURE in ANDRÉ THOMAS, *Exposés actuels de Biologie cellulaire*, Masson, Paris, 1959, p. 127-135.

([6]) J. A. VINDEL, *Rapports du XVIIe Congrès mondial vétérinaire*, 2, 1963, p. 1439-1442.

([7]) E. WECKER et W. N. SCHAFER, *Naturforsch.*, 12, 1957, p. 415-418.

VIROLOGIE. — *Sur le virus de l'épithélioma atypique* T 8 *du Rat et les variations de son pouvoir tumorigène.* Note (*) de M. **Jean Jacquet**, présentée par M. Clément Bressou.

Depuis que P. et M. Guérin [1] découvrirent sur l'utérus d'une ratte un épithélioma greffable, celui-ci a fait l'objet d'une multitude de recherches, en raison de sa grande virulence, de sa facilité de reproduction en série, de la stabilité de ses caractères. Nous avons établi, en octobre 1962, un bilan d'ensemble de ces publications [2]. Mais l'étiologie même de ce cancer a été très peu étudiée. Seuls, Mme Hinglais, Riviere et Bernhard [3] ont vu, au microscope électronique, dans des coupes de tumeurs, des particules arrondies, de 90 mμ de diamètre, à gros nucléoïde dense, ressemblant à un virus. Cette intéressante observation ne peut être décisive : on sait la fréquence avec laquelle les cellules néoplasiques peuvent être contaminées par un virus étranger au cours des manipulations et aussi, la remarquable tendance de certains virus indifférents qui existent ou pénètrent chez les animaux, à se concentrer dans les tumeurs.

1. A partir des épithéliomas produits sur nos rats [4], nous avons fait des broyats en eau physiologique auxquels nous avons ajouté une culture de *Serratia marcescens*. Après passage sur bougie de porcelaine L_3, et vérification de l'arrêt des cellules microbiennes [5], le filtrat a été centrifugé et la partie inférieure examinée, après ombrage à l'or, au microscope électronique. Des corpuscules arrondis, de 70 à 90 mμ de diamètre, tantôt isolés, tantôt agglomérés en grappes plus ou moins irrégulières sont alors mis en évidence (*voir* figure).

2. Cherchant s'il n'était pas nécessaire de fournir un support cellulaire avec des récepteurs sensibles, voire spécifiques au virus, nous avons inoculé à des sujets de 200 g (4 par série) un filtrat acellulaire de tumeur T 8 dans un fragment stérile, placé sous la peau, de foie, poumon, rate, rein, ganglion lymphatique, suivant les lots, et provenant d'un rat sain.

Deux réponses intéressantes ont été obtenues :

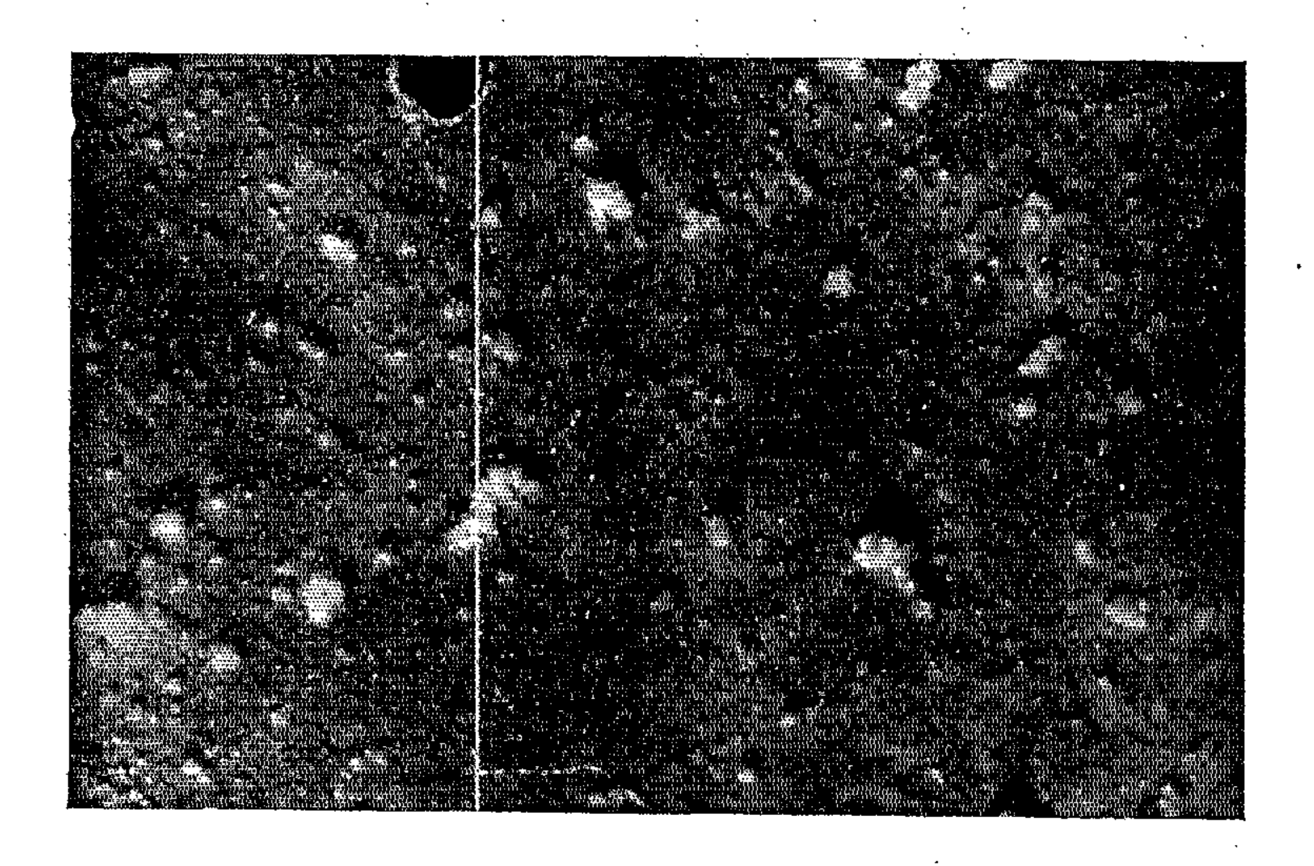
— un animal qui avait reçu le 23 février 1962, le filtrat dans du foie est mort le 13 septembre, avec une tumeur abdominale volumineuse (7×6 cm) qui était un myosarcome, comme nous en avons trouvé déjà après inoculation de cultures de tissu de l'épithélioma T 8 [2];

— un autre rat, inoculé à la même date par du filtrat dans du tissu lymphatique, succomba le 7 décembre; sa rate était congestionnée et hypertrophiée; il portait une petite tumeur ($3 \times 3{,}5$ cm) accolée à l'intestin grêle et divers ganglions mésentériques hypertrophiés. La tumeur était indubitablement un épithélioma T 8.

3. Le 15 juin 1962, nous inoculâmes quatre rats avec uniquement un filtrat de cancer de Guerin : deux dans les muscles de la cuisse, deux par

voie sous-cutanée. Du premier lot, un rat mourut le 8 juin 1963, avec une énorme hypertrophie du foie et de petites masses tumorales blanches sur le cœur, les deux faces du diaphragme, dans le poumon et le foie. Il s'agissait d'un rhabdomyosarcome. Un animal du groupe 2 est mort lui aussi (le 17 avril 1963). Il ne présentait que quelques hypertrophies des ganglions mésentériques, une toute petite masse médiastinale et une tumeur de 1 cm de diamètre accolée au cæcum, mais identifiable à l'épithélioma T 8.

Ces expériences, bien qu'encore incomplètes, déjà démonstratives de la présence d'un virus et de son action dans la production de l'épithélioma, montrent l'influence du support cellulaire sur le type de néoplasme obtenu, la variabilité de ce cancer qu'on croyait fixe, par conséquent la non-



spécificité de son virus. Elles complètent des essais que nous avons faits, par ailleurs, pour explorer d'autres voies. C'est ainsi que nous avons rendu compte précédemment [6] de la réalisation de cultures de tissu à partir du cancer T 8. Nous avons obtenu, depuis, par inoculation à des rats neufs, divers sarcomes (notamment un cas de tumeur généralisée à la cavité péritonéale, au bout de deux ans, lors d'emploi d'une culture sur hydrolysat de caséine) et myosarcomes [2].

Connaissant l'influence des cellules épithéliomateuses inhibées par irradiation sur la prise de greffons parfaitement virulents [7], nous avons recherché si cet effet existait après d'autres actions physiques : 14 rats subirent une greffe sous-cutanée du mélange d'un fragment virulent et d'un fragment tué par ébullition pendant 3 mn. 28,6 % des animaux échappèrent au cancer, alors que sur plus de 2 000 rats, cette proportion n'a jamais dépassé 10 % lorsqu'on ne met sous la peau que du tissu cancéreux vivant et, si la greffe prend, tous succombent. Bien plus, une certaine immunité apparaît; sur l'un des rongeurs, elle prit l'aspect suivant : le mélange de tissu cancéreux normal et de tissu bouilli fut introduit sous

la peau le 10 janvier 1962; aucune tumeur ne se développa; une greffe de ganglion virulent fut tentée le 10 avril, sans succès; une nouvelle tentative, avec du tissu épithéliomateux actif fut réalisée le 29 décembre; une tuméfaction apparût, au niveau de la greffe, vers le 20 janvier 1963 et grossit lentement pour atteindre $7{,}5 \times 6$ cm (180 g), le 23 juillet, quand le porteur fut sacrifié : la tumeur dure, blanche et violette, est un fibrome. Ainsi, l'immunisation de l'organisme a conduit le tissu malin et son virus à ne provoquer qu'un processus bénin de fibromatose, alors que tous les fragments du même ganglion greffés, ce jour là, ont cancérisé les animaux de contrôle non préparés.

Le virus de l'épithélioma T 8 montre ainsi une variabilité d'action sous l'influence des conditions du milieu. Il est possible qu'en dehors de la nature du support cellulaire, de l'état de résistance de l'hôte que nous avons établis, il faille aussi faire intervenir le potentiel héréditaire de la souche de rats utilisés.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) P. et M. GUÉRIN, *Bull. Cancer*, 23, 1934, p. 1.

(2) J. JACQUET, *Rev. Path. Gén.*, 63, 1963, p. 401.

(3) Mme N. HINGLAIS-GUILLAUD, N. RIVIÈRE et W. BERNHARD, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1589.

(4) Il s'agira, dans cette Note, uniquement d'animaux appartenant à la souche Wistar.

(5) Les filtrations sur bougie, dont nous parlerons ultérieurement, ont toutes été vérifiées de cette façon.

(6) J. JACQUET et Mme L. STEEG, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2860.

(7) J. JACQUET, P. JACOB, S. ABBATUCCI et G. LETOURNEUR, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 584.

IMMUNOLOGIE. — *Propriétés hémolytiques de la saponine et pouvoir adjuvant vis-à-vis de l'immunité antistaphylococcique.* Note (*) de MM. RÉMY RICHOU, RAYMOND JENSEN et CLAUDE BELIN, présentée par M. Clément Bresson.

Dans une Note précédente (1) nous avons montré que la neutralisation, par le cholestérol, du pouvoir hémolytique de la saponine, n'a qu'une action réduite sur le pouvoir adjuvant et stimulant de l'immunité que possède cette substance; autrement dit que le pouvoir hémolytique de la saponine n'est pas le facteur principal qui détermine sa valeur d'adjuvant.

Nous avons constaté, d'autre part (2), que divers sérums, les sérums de lapin en particulier, possèdent la propriété de neutraliser également le pouvoir hémolytique de la saponine.

Ces résultats nous ont conduits à comparer le pouvoir adjuvant de la saponine à celui de la saponine dont le pouvoir hémolytique a été neutralisé par du sérum de lapins.

Seize lapins, dépourvus d'immunité antistaphylococcique naturelle et répartis en quatre séries de chacune quatre lapins, ont été immunisés de la façon suivante : trois injections, à 4 jours d'intervalle, de 2,5, 3 et 6 ml des mélanges suivants :

Première série : 10 ml d'anatoxine n° 4140 (titrant 8 unités antigènes par millilitre) + 21 ml d'eau physiologique.

Deuxième série : 10 ml d'anatoxine + 1 ml d'eau physiologique + 20 ml de sérum de lapin.

Troisième série : 10 ml d'anatoxine + 1 ml d'une solution de saponine à 1 pour 50 + 20 ml d'eau physiologique.

Quatrième série : 10 ml d'anatoxine + 1 ml d'une solution de saponine à 1 pour 50 + 20 ml de sérum de lapin (3).

Les réactions observées, au point d'injection, ont été les suivantes :

Série 1 : Aucune réaction.

Séries 2, 3 et 4 : Réactions marquées, sensiblement les mêmes.

Tous les animaux ont été saignés 7 jours après la dernière injection et l'antitoxine staphylococcique titrée dans tous les sérums séparément et dans les mélanges des sérums de chaque série.

Le tableau I rend compte des résultats obtenus :

Il apparaît, de l'ensemble des résultats obtenus, que le sérum de lapin semble, dans une certaine mesure — malgré la réaction locale qu'il provoque au point d'injection de l'antigène auquel il est additionné — nuire au développement de l'immunité spécifique. Par contre, bien qu'à la dose utilisée, ce sérum neutralise complètement le pouvoir hémolytique de la saponine ajoutée à l'antigène, il n'a aucun effet inhibant sur le pouvoir adjuvant de cette substance, le sérum des lapins ayant reçu anatoxine + sapo-

TABLEAU I.

Antigène injecté.	N° des lapins.	Titre antitoxique (en unités).
Série I : Anatoxine + eau physiologique.	1	+ 7-10
	3	+ 10-15
	5	+ 5- 7
	7	+ 7-10
	Mélange sérums	+ 7-10
Série II : Anatoxine + sérum de lapins.	11	+ 1- 2
	13	+ 3- 5
	15	+ 2- 3
	17	+ 7-10
	Mélange sérums	+ 3- 5
Série III : Anatoxine + saponine + eau physiologique.	19	+ 20-30
	21	+ 30-40
	25	+ 20-30
	27	+ 20-30
	Mélange sérums	+ 20-30
Série IV : Anatoxine + saponine + sérum de lapins.	31	+ 20-30
	33	+ 5- 7
	35	+ 20-30
	37	+ 20-30
	Mélange sérums	+ 20-30

nine + sérum de lapin renfermant, en moyenne, dans leur sérum, un taux d'antitoxine staphylococcique absolument comparable à celui des lapins immunisés exactement dans les mêmes conditions avec le mélange anatoxine + saponine.

Ces résultats confirment le fait que nous avons constaté antérieurement, en utilisant le cholestérol comme inhibant du pouvoir hémolytique de la saponine, que le pouvoir hémolytique de cette substance n'est pas le facteur principal qui détermine sa valeur adjuvante.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) R. RICHOU, R. JENSEN et CL. BELIN, *Comptes rendus*, 257, 1963 (sous presse).

(2) R. RICHOU, R. JENSEN, CL. BELIN et G. SCHUSTER, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 556.

(3) Ce mélange n'hémolysait pas les globules rouges de lapin.

CANCÉROLOGIE. — *Transformation* in vitro *de cellules d'embryons de Hamster par le virus* SV 40. Note (*) de MM. **Marc Thomas, Joseph Tanzer, Jean-Paul Lévy, Michel Boiron** et **Jean Bernard**, présentée par M. Léon Binet.

Des cultures de deuxième explantation de cellules d'embryons de Hamster doré, mises en contact avec le virus SV 40, sont le siège d'une transformation cancéreuse dans un délai de trois semaines environ.

Le virus SV 40, responsable *in vivo* de tumeurs lorsqu'il est inoculé au Hamster [(1), (2)], peut aussi induire *in vitro* la transformation cancéreuse de plusieurs variétés de cellules en culture : cellules fibroblastiques humaines cultivées en lignée continue (3), cellules rénales humaines (4), cellules de reins de hamsters [(5), (6)]. La présente Note décrit un phénomène analogue observé sur des cellules de deuxième explantation d'embryons de Hamster.

Matériel et méthode. — La souche virale (7) utilisée pour l'expérience titrait $10^{7,25}$ DL_{50}/ml sur cellules de première explantation de rein de Babouin. 1000 DL_{50} sont neutralisées par une dilution au 1/640 de sérum anti-SV 40 standard (8).

Des fragments d'embryons de hamster sont traités pendant 3 h dans de la trypsine à 1 %; la suspension cellulaire obtenue est mise en culture dans des flacons « pyrex » de 1 l, à raison de 500 000 cellules/ml, dans une solution d'hydrolysat de caséine enrichie de 15 % de sérum de veau.

Au bout de 48 h, un deuxième passage est effectué dans des boîtes de Roux de 1 l et la monocouche obtenue est utilisée pour l'expérience.

Après rejet de la solution nutritive, on ajoute à chaque flacon 1 ml de suspension virale titrant $10^{7,25}$ DL_{50}/ml qu'on laisse incuber 2 h à 37°C.

Trois lavages par une solution de Hanks sont effectués, puis on remet une quantité adéquate d'une solution d'hydrolysat de caséine, enrichie de 5 % de sérum de veau.

Le milieu est renouvelé tous les 7 jours, et une recherche du virus SV 40 est effectuée, pour chaque milieu rejeté, par titrage sur cellules de reins de Babouin, avec lecture du titre au 14e jour.

Les flacons sont laissés une semaine dans un placard obscur à la température du laboratoire (9), puis ils sont portés en étuve à 37°C.

Ils sont examinés tous les jours comparativement à des flacons témoins traités de façon identique, mais non soumis à l'action de la suspension virale.

....

Résultats. — Pendant le maintien des flacons à température du laboratoire, rien ne permet de distinguer les flacons inoculés des flacons témoins. Au cours de cette période, de nombreuses cellules se détachent du verre.

La recherche de virus SV 40, sur le surnageant rejeté, au moment du passage des cellules à 37°C, permet de retrouver un titre de 10^2 DL_{50}/ml.

Les titrations ultérieures des surnageants rejetés ne nous ont pas permis, par contre, de déceler la présence de virus par mise en évidence d'un effet cytopathogène sur cellules de rein de Babouin.

Dès le passage des cellules à 37°C, on peut noter une acidification du milieu surnageant beaucoup plus marquée au niveau des cellules soumises à l'action du virus SV 40 que des cellules témoins. Cet effet se double, à partir du 15e jour suivant le début de l'expérience, de l'apparition de cellules allongées, groupées en amas denses, formant de petits foyers, beaucoup plus nombreux à la périphérie qu'au centre des flacons.

L'extension de ces foyers est très rapide dans les trois dimensions de l'espace; 3 à 4 jours après leur apparition, ils deviennent visibles à l'œil nu sous forme de petits amas blanchâtres, dont le diamètre atteint 5 mm en 2 à 3 jours.

A l'examen microscopique direct, les foyers sont formés d'une accumulation de ces cellules de morphologie nouvelle, se chevauchant entre elles et dont la superposition va décroissant du centre à la périphérie. Autour de ces foyers, on peut remarquer que les cellules de la couche initiale se détachent de la paroi, créant une zone en cocarde acellulaire.

Dans les flacons témoins, les cellules gardent leur aspect primitif, formant une monocouche régulière et ordonnée et présentant l'aspect fibroblastique classique des cellules en culture d'embryon de Hamster. Ici l'acidification du milieu est lente et faible.

Trois semaines après l'inoculation du virus, les flacons infectés et les flacons témoins sont trypsinés afin d'effectuer des passages. Les cellules de morphologie transformée sont trypsinées aisément. Leur dynamique de pousse est intense, et des passages tous les deux jours sont nécessaires; l'acidification du milieu est rapide. A l'heure actuelle 27 passages ont été effectués sans que les caractéristiques dynamiques et morphologiques des cellules transformées se soient modifiées.

Les cellules des flacons témoins ont au contraire un cycle de croissance faible; les passages ne peuvent être effectués qu'une fois par semaine et leur nombre total dépasse rarement 10.

EXPLICATION DES FIGURES.

Fig. 1. — Cellules transformées d'embryons de Hamster, 13e passage (G × 380).

Fig. 2. — Cellules témoins d'embryons de Hamster, 10e passage (G × 380).

MM. M. THOMAS, J. TANZER, J.-P. LÉVY,
M. BOIRON, J. BERNARD.

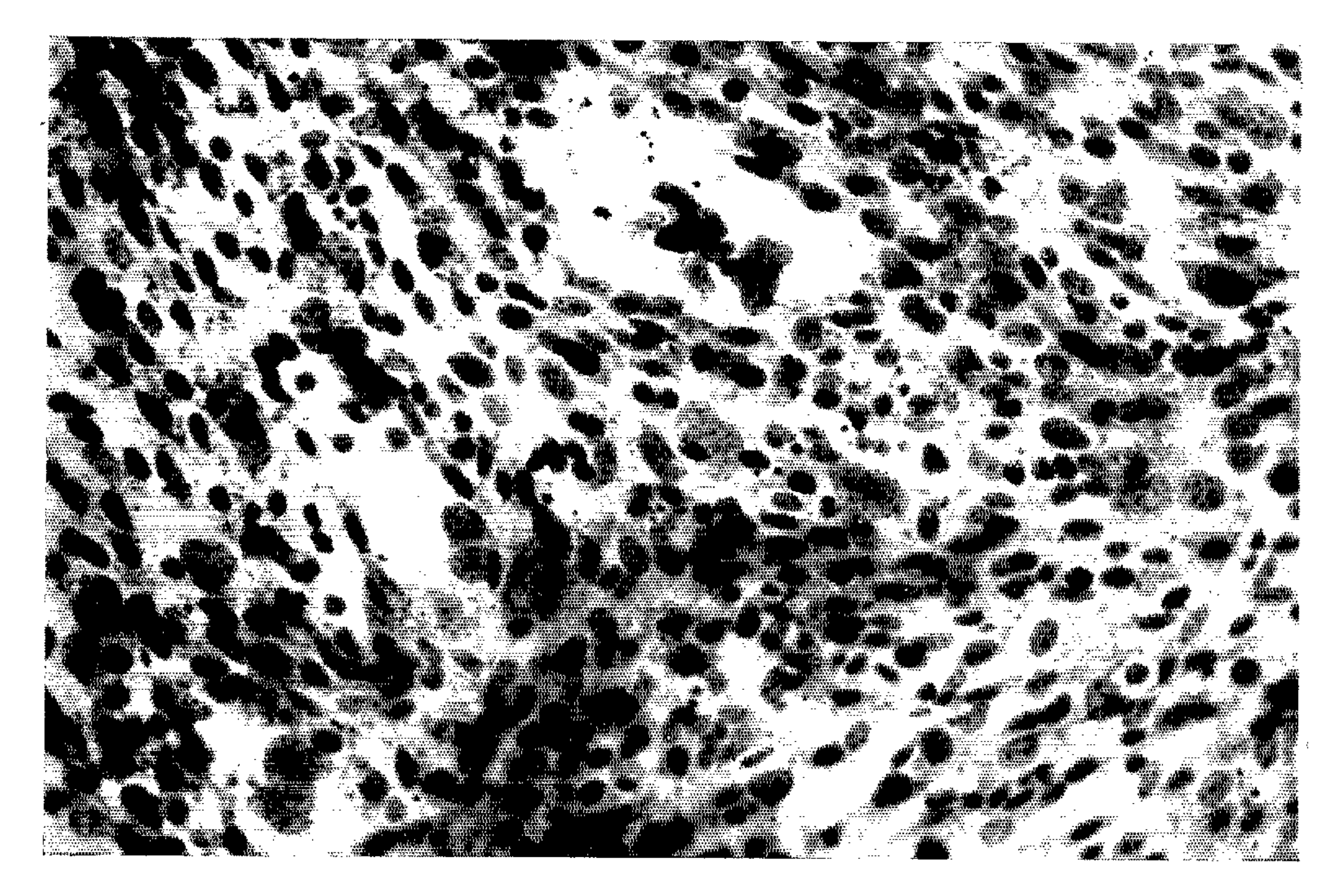


Fig. 1.

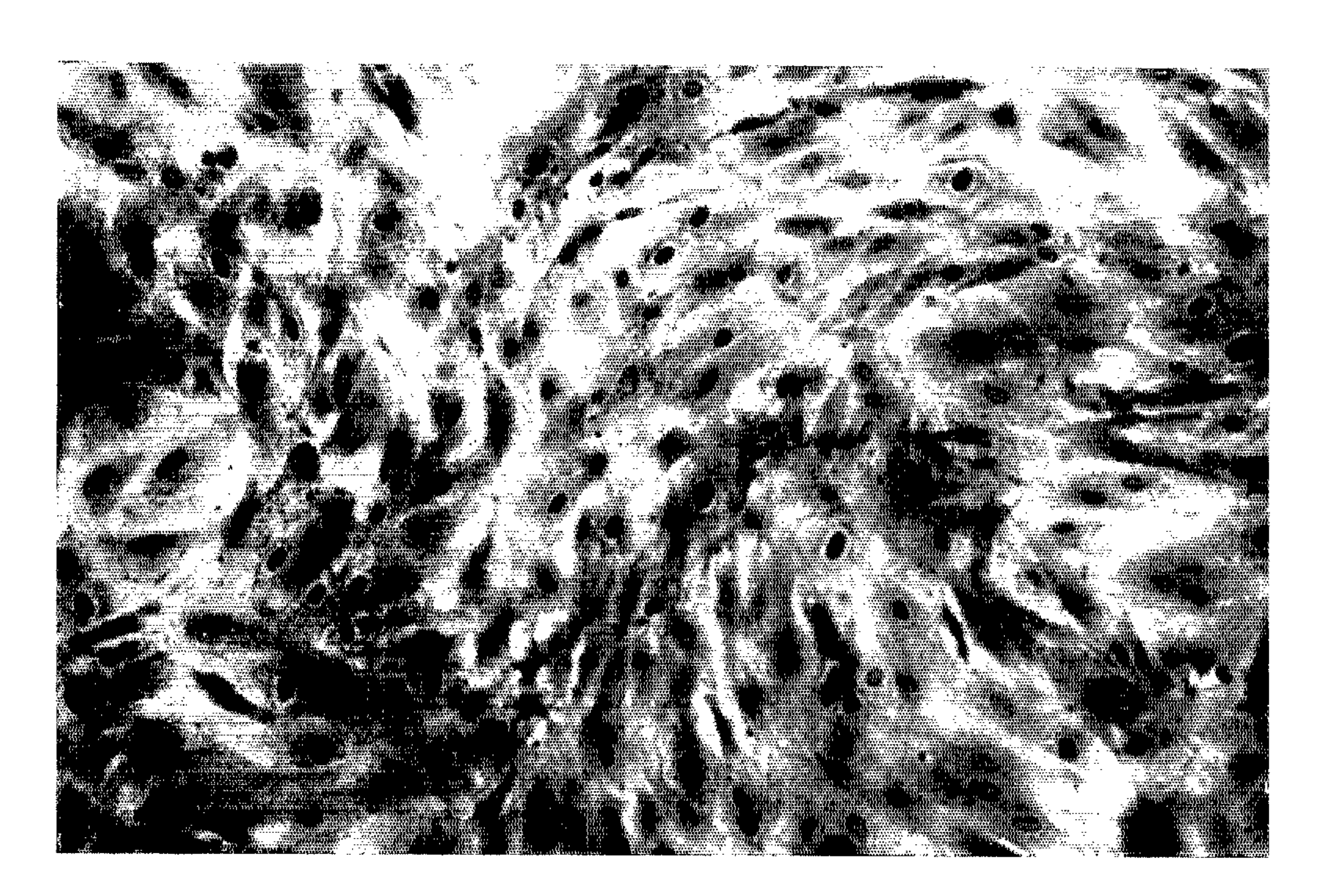


Fig. 2.

L'étude cytologique sur cellules colorées à l'hémalun-éosine, confirme les différences existant entre cellules témoins et cellules transformées.

Dans le cas des cellules transformées (*fig.* 1), outre la grande densité cellulaire et la disposition désordonnée des éléments, on note d'importantes modifications nucléaires : noyaux de taille très inégale, souvent volumineux, irréguliers et bourgeonnants; chromatine dense formant un réseau à mailles grossières; mitoses nombreuses et souvent anormales.

Dans le cas des cellules témoins (*fig.* 2), morphologie fibroblastique classique, disposition ordonnée, densité cellulaire moindre, aspect normal des noyaux et des figures mitotiques.

On n'a pas retrouvé au niveau des cellules transformées d'inclusions intranucléaires, comme on en trouve au niveau des cellules de rein de singe infectées par le SV 40.

L'étude chromosomique des cellules transformées, faite au 13e passage, montre qu'il existe des cellules se groupant autour d'un mode hypotétraploïde de 78, d'autres autour d'un mode hypooctoploïde de 138, d'autres enfin avec un nombre de chromosomes beaucoup plus important, mais où l'enchevêtrement est tel qu'il est impossible de le préciser.

Les cellules transformées et les cellules témoins ont été greffées dans la région inter-scapulaire de hamsters d'un mois, respectivement aux 21e et 11e passages, à raison de 10^6 cellules par animal. La greffe des cellules transformées donne lieu constamment à l'apparition de tumeurs dans un délai de 8 à 30 jours. Aucune tumeur n'a été notée à la suite de la greffe de cellules témoins.

Les altérations morphologiques, dynamiques, chromosomiques et le pouvoir tumorigène des cellules d'embryons de hamsters soumises à l'action du virus SV 40 sont compatibles avec l'hypothèse d'une transformation cellulaire sous l'influence du virus, bien que les nombreux essais de mise en évidence du SV 40 au niveau de ces cellules se soient révélés négatifs.

La démonstration définitive de ce fait nécessite cependant des expériences complémentaires, telles que la mise en évidence au niveau des cellules transformées d'un antigène viral spécifique et l'existence d'un phénomène de Habel après greffe des cellules au hamster immunisé par le SV 40, expériences que nous poursuivons actuellement.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) B. E. Eddy, G. S. Borman, G. E. Grubbs et R. D. Young, *Virology*, 17, 1962, p. 65-75.

(2) A. J. Girardi, B. H. Sweet, V. B. Slotnick et M. R. Hilleman, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 109, 1962, p. 649-660.

(3) H. Koprowski, J. A. Ponten, F. Jensen, R. G. Raudin, P. Moorhead et E. Saksela, *J. Cell. Comp. Physiol.*, 59, 1962, p. 281-292.

(4) H. M. Shein et J. F. Enders, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 48, 1962, p. 1164-1172.

(5) A. S. Rabson et R. L. Kirschstein, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 111, 1962, p. 323-328.

(6) P. H. Black et W. P. Rowe, *Virology*, 19, 1963, p. 107-108.

(7) Fournie par Ch. Chany à partir d'une souche confiée par M. Hilleman.

(8) Fournie par Biologic Standards, American Type Culture Collection, Washington.

(9) D. Medina et L. Sachs, *Brit. J. Cancer*, 15, 1961, p. 885-904.

(10) Au cours de la rédaction de cette Note, nous avons pris connaissance d'une Communication de A. Ashkenazi et G. L. Melnick, *J. Nat. Cancer Inst.*, 30, 1963, p. 1227-1266, dont les résultats sont parallèles aux nôtres.

(11) Ce travail a bénéficié de l'assistance technique de Mlle A. Thibault et a été réalisé avec l'aide du grant R. F. 21 du Public Health Service (National Institute of Health, Bethesda) et de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(Laboratoire de Crématologie expérimentale, Institut de Recherche sur les leucémies, Hôpital Saint-Louis, Paris.)

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 OCTOBRE 1963.

PRÉSIDENCE DE M. GEORGES POIVILLIERS.

CORRESPONDANCE.

MM. **Auguste Loubatières** et **André Thomas** prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par la mort de M. *Gaston Ramon.*

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 9 janvier 1961 et enregistré sous le n° 14.165, est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Chimie.

Des condoléances sont exprimées :

— par M. **Stig Veibel**, Correspondant de l'Académie, à l'occasion de la mort de M. *Louis Hackspill;*

— par le **Général** commandant l'**École Polytechnique**, au nom de cette École, et par les **Académies des sciences** de **Pologne** et de **Turin**, à l'occasion de la mort de M. *Jacques Hadamard.*

OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. le **Secrétaire perpétuel** dépose sur le Bureau de l'Académie une brochure éditée à l'occasion du 70e anniversaire de M. **Ernst Gäumann**, Associé étranger.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Électrodynamique des plasmas fondée sur la mécanique statistique,* par Raymond Jancel et Théo Kahan. Tome I, *Processus physiques et méthodes mathématiques.*

2° *Différence de potentiel et flux net d'eau au niveau de la peau isolée de grenouille : influence du polyéthylène-glycol* « 400 », par Zénon-Marcel Bacq, Marcel Florkin et Henri Fredericq.

3° Tirages à part des travaux de M. MARCEL FLORKIN, et de ses collaborateurs.

4° *Transmission of ultra-violet, visible and infra-red radiation through the keratinous layer of reptile skin (serpentes and sauria)*, par R. R. TERCAFS.

5° *Les coniques d'Apollonius de Perge*, introduction et notes de PAUL VER EECKE.

6° La Recherche agronomique : *Répertoire national des laboratoires.*

NOTICES NÉCROLOGIQUES OU BIOGRAPHIQUES SUR LES MEMBRES ET LES CORRESPONDANTS.

Notice nécrologique sur M. GUSTAVE RIBAUD, *Membre de la Section de Physique,* par M. JEAN LECOMTE (*).

MES CHERS CONFRÈRES,

Le même jour, le 8 octobre dernier, l'Académie des Sciences perdait deux de ses membres les plus représentatifs : son ancien Président Louis Hackspill et Gustave Ribaud, Doyen de la Section de Physique. Si l'état de santé du premier donnait, depuis quelques mois, les plus grandes inquiétudes, la nouvelle de l'accident cardiaque, qui a enlevé le second dans des circonstances particulièrement tragiques, a causé une profonde stupeur.

Gustave Ribaud était né à Conflans-sur-Lanterne, dans la Haute-Saône, le 9 janvier 1884, et se trouvait ainsi tout près de son 80e anniversaire. Son père, modeste cheminot, désirant faciliter l'ascension de son fils dans la même carrière, le fit concourir à l'entrée d'une école professionnelle de Nancy, qui préparait aux Arts et Métiers. Le jeune candidat — il avait 11 ans — fut classé 14e, alors qu'on ne prenait que douze élèves. Échec heureux, car c'est grâce à lui que notre regretté Confrère s'orienta définitivement vers sa future carrière scientifique, en étant reçu au concours des bourses d'entrée au Lycée de Belfort, succès qui, cependant, ne consola qu'à demi son père.

A partir de ce moment, la prestigieuse carrière de Gustave Ribaud ne devait plus connaître d'obstacle. Après le Lycée de Nancy, vient l'entrée à l'École Normale, dans la fameuse promotion de 1906, à laquelle ont aussi appartenu nos Confrères Jean Cabannes et Georges Darmois, ainsi que René Fortrat, Correspondant de notre Compagnie, et d'autres scientifiques de premier plan, tels que Chaumont, Georges Bruhat et Soury. Sur ce séjour, l'humour de Gustave Ribaud lui a fait écrire : « Sauter la grille après 10 h du soir, était une chose admise officiellement; nous avions même l'impression très nette que l'Administration prolongeait cette tradition pour nous obliger à quelques exercices salutaires et nous entre-

tenir en bonne humeur et santé. Le bridge constituait une des disciplines quasi officielles, indispensables à une formation de nos jeunes intelligences : ceux de nos camarades, qui se refusèrent obstinément à le pratiquer, se virent d'ailleurs impitoyablement collés à l'Agrégation ». Il ajoute aussitôt : « ...Les Sciences tenaient tout de même une place importante dans notre activité, et... à propos de certains cours de la Sorbonne, des discussions se prolongeaient souvent assez tard dans la nuit ».

Agrégé des Sciences physiques en 1909, ayant choisi cette option de préférence aux mathématiques, peut-être, comme il le disait lui-même, « à cause d'une solide hérédité paysanne, plus préoccupée de contingences matérielles que d'anticipations abstraites », le voici professeur pendant deux ans au Lycée de Chartres (1909-1911), où il commence à préparer la Thèse de Doctorat, qu'il devait poursuivre comme agrégé-préparateur à l'École Normale. Cette fonction, il la conservera jusqu'en 1919, en raison de la première guerre mondiale, et notre Confrère Aimé Cotton, que j'ai aussi l'honneur de compter parmi mes professeurs, exerça sur lui une influence prépondérante. Nommé Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Strasbourg en 1919, il fait partie, avec le regretté Président Hackspill, Edmond Bauer, qui vient de disparaître, notre Confrère Danjon, et beaucoup d'autres, de la célèbre équipe, qui sut maintenir très haut le prestige français dans les provinces recouvrées, et il commence ses cours sous l'uniforme qu'il portait depuis cinq ans. Il restera à Strasbourg jusqu'en 1933, date de sa nomination à l'Université de Paris à la chaire des Hautes températures, créée spécialement pour lui. Il devait conserver ces fonctions jusqu'à sa retraite. Notre Confrère Jean Cabannes a rappelé les lettres qu'il échangeait de Montpellier avec son ami de Strasbourg, et dans lesquelles tous deux énuméraient les raisons de ne pas se presser de venir à Paris, ayant une tâche importante à remplir dans les Universités de province. A l'heure où nous constatons tous les méfaits d'une centralisation excessive, nous devons admirer la clairvoyance de ces deux grands scientifiques.

Pendant la première guerre mondiale, après un séjour de deux années dans l'Infanterie en Alsace, dans la Meuse et en Champagne, il fut versé dans le repérage par le son des batteries ennemies, suivant le système Cotton-Weiss et rejoignit le front de l'armée Gouraud. Dans ces sections de repérage, qui rendirent les plus grands services, comme pourrait en témoigner notre Confrère, le Doyen Maurain, voisinaient des physiciens de tous grades, et il n'était pas question de hiérarchie militaire. Gustave Ribaud, avec son ami Georges Darmois, sut d'abord résoudre certaines difficultés, que rencontrait ce repérage, mais aussi inspirer l'affection des hommes sous ses ordres, la confiance et l'amitié des officiers d'artillerie, comme l'estime des chefs de l'Armée, tous parfois un peu réticents à l'introduction de ces nouvelles techniques.

L'œuvre scientifique de notre regretté Confrère se présente comme si vaste qu'il est complètement impossible d'en donner, en quelques lignes, une idée tant soit peu exacte. L'optique, entre 1909 et 1922, lui a permis d'arriver à de fort beaux résultats, relativement à l'absorption du brome à l'état de vapeur, composé difficile à manier. Ces recherches attirèrent l'attention du Professeur R. W. Wood, de Baltimore, qui proposa une collaboration flatteuse pour un jeune chercheur. Mais ces travaux, si importants et prometteurs qu'ils fussent, se trouvent éclipsés par ceux qui suivirent. Ici encore, le hasard devait jouer son rôle, car l'Institut de Physique allemand de Strasbourg n'offrait aucune possibilité de continuer des travaux d'optique.

C'est dans l'étude et la réalisation des hautes températures, avec tous les corollaires et les applications qui en découlent, que Gustave Ribaud sut donner la mesure de sa haute intelligence et de ses vastes connaissances. Tout part de la remarquable découverte qu'il fit à Strasbourg, à l'Institut du Magnétisme, dirigé par notre Confrère Pierre Weiss, en utilisant des courants induits de haute fréquence pour produire des températures élevées. Il existait bien, auparavant, le traitement médical appelé d'Arsonvalisation : restaient cependant à trouver les conditions optimales, fréquence des courants utilisés et résistivité de la substance, où circulent les courants induits. Mais il apparut bientôt qu'elles restent insensibles aux dimensions, avec des fours pesant plusieurs tonnes, ou avec les petits fours fonctionnant dans le vide : ceux-ci conduisirent, à l'Institut de Strasbourg, à la synthèse d'alliages purs, possédant d'intéressantes propriétés magnétiques. Plus tard, le four, réalisé à Paris avec des lampes triodes et des fréquences aussi bien connues qu'exemptes d'harmoniques, a permis des mesures de haute précision sur l'influence de la forme du conducteur de révolution à chauffer et conduisit à maints résultats imprévisibles. Ainsi, une remarquable vulgarisation prenait ses bases dans les recherches scientifiques les plus précises.

Cette technique nouvelle, qui ne se trouvait limitée que par la volatilisation du carbone, permit, assez rapidement, d'atteindre des températures de 3 500°. Le Laboratoire de Gustave Ribaud, pour les mesures pyrométriques, fut bientôt au même niveau que les grands Laboratoires étrangers. On vint, de toutes les parties du monde, y copier les appareils, et y apprendre les nouvelles techniques. Il permit de réaliser, avec une précision non encore atteinte, grâce à la détermination, aussi exacte que possible, des points de fusion de l'or, du palladium et du platine, grâce à un accroissement notable dans la précision des pyromètres optiques et des spectrophotomètres, une échelle thermométrique des hautes températures, qui s'étendait du point de fusion de l'or (1065°) à 2 800°K.

L'étalon primaire, adopté par la Commission internationale de l'éclairage à Berlin en 1933, puis par le Comité international des Poids et Mesures,

en 1937, se trouvait constitué, non plus par la surface d'un bain de platine à sa température de solidification, mais par un corps noir à la même température. Des lampes à incandescence, avec des filaments de carbone ou de tungstène, grâce à une ingénieuse méthode de comparaison, servaient d'étalons secondaires. De non initiés pourraient ainsi être surpris que l'un des spécialistes mondiaux du « corps noir », sur lequel nos vieux Maîtres essayaient d'inculquer à leurs élèves des idées assez obscures, fût recherché par les éclairagistes, comme Vice-Président du Comité français de l'Éclairage, membre de la Commission internationale de l'Éclairage et Président de la délégation française aux réunions de cette Commission à Berlin, en 1935, et à La Haye, en 1939.

Les températures élevées ont conduit tout naturellement Gustave Ribaud à la mesure des températures des flammes, pour lesquelles jusque-là le calcul ne tenait pas compte de la dissociation partielle de l'hydrogène en hydrogène atomique. Le diagramme de Le Chatelier, généralisé, lui a permis de résoudre immédiatement un certain nombre de problèmes d'intérêt pratique. La vitesse de propagation de la flamme a donné lieu aussi à toute une série de mesures dans le Laboratoire des Hautes températures. Récemment, les possibilités nouvelles, présentées par les jets de plasmas, y ont été exploitées par les collaborateurs du Maître.

Notons, en passant, les travaux délicats sur la convection de la chaleur, domaine un peu délaissé en France depuis Dulong et Petit, Péclet et, plus tard, Boussinesq. Notre regretté Confrère a pu mettre au point une nouvelle formule, bien plus correcte que les anciennes, principalement dans le cas d'un écoulement turbulent. Elle met en évidence une expression réelle du coefficient de convection, applicable même dans le cas de liquides très visqueux comme les huiles.

Notre Maître commun, Aimé Cotton, en constatant que Gustave Ribaud avait réalisé des progrès très importants dans des directions, où s'étaient déjà engagés bien d'autres savants, concluait en ces termes : « C'est à la Physique classique que se rattachent tous ses travaux. A une époque où les nouvelles conquêtes de la Science se multiplient sans cesse, où elles attirent de plus en plus l'attention du grand public, les jeunes gens sont tentés de se consacrer tous à des études sur des sujets, où l'on peut espérer des découvertes imprévues. Il n'est pas mauvais que les succès obtenus par M. Ribaud leur montrent que, dans la vieille Physique elle-même, on peut obtenir des résultats de première importance, et qu'il faut la cultiver, elle aussi, à la fois par la théorie et par l'expérience. Ces deux Physiques doivent, de plus en plus, se pénétrer et se compléter l'une l'autre, toutes deux jouent un rôle de plus en plus important dans la vie de tous les jours. » Je ne saurais rien ajouter à cette conclusion magistrale, qui date d'une quinzaine d'années.

Cette magnifique carrière se trouve jalonnée par de nombreux Ouvrages, devenus classiques, parmi lesquels nous citerons : *Fours électriques et Chimie*

(Chapitres II et V) (1924), *Le rayonnement des corps non noirs* (1929), *Températures des flammes* (1930), *Traité de pyrométrie optique* (1931), couronné par l'Académie des Sciences, *Le rayonnement du corps noir et des solides incandescents* (1935), *Mesure des températures* (1936), *La convection forcée de la chaleur en régime d'écoulement laminaire* (1939), *La convection forcée de la chaleur en régime d'écoulement turbulent* (1942), en collaboration avec Ed. Brun, *Constantes thermodynamiques des gaz aux températures élevées* (1943).

Une si ample matière scientifique ne pouvait que conduire à la formation d'élèves. Ils sont si nombreux que je m'excuse de ne citer que quelques-uns d'entre eux : parmi les premiers, Mendousse, Nikitine, Mohr et Peychès, puis ensuite : Vichnievski, Gaudry, Delbourg, Bègue, Mason et, en dernier, François Cabannes. Les chercheurs de son Laboratoire ne peuvent oublier tous les conseils, qui leur ont été donnés, presque sur un pied d'égalité, avec une amabilité, avec une facilité de rapports, et aussi une vision immédiate du point essentiel, qui avait échappé au novice.

Les élèves de l'Université ont noté la persistante jeunesse des enseignements de Gustave Ribaud et le soin avec lequel étaient écoutées toutes les objections et les solutions timidement hasardées par eux. D'une année à l'autre, se produisaient des changements radicaux dans les conclusions ou dans son cours, si entre temps quelques mesures mieux faites avaient permis de serrer de plus près le problème proposé. Il est remarquable de noter que les sujets de ses cours changeaient d'année en année, en restant naturellement dans la même ligne « thermique ». C'était à la fois un enseignement de la Sorbonne, par son caractère didactique, et un enseignement du Collège de France, par son évolution continuelle.

En dehors de son Laboratoire et de son enseignement magistral, notre regretté Confrère a fait connaître en France et à l'étranger, au cours de nombreuses conférences, les principales découvertes de sa carrière, et il a assumé diverses missions culturelles, en particulier en Israël. Mais il s'est aussi préoccupé, avec raison, de faire profiter le monde industriel de ses recherches sur la chaleur. Son mérite était d'autant plus grand, qu'à cette époque, l'Université et l'Industrie ne voulaient pas admettre qu'une mise en commun de leurs méthodes pouvait se montrer bénéfique à chacune d'elles. Il a fallu bien du temps, comme le soulignait le regretté Doyen Châtelet, pour qu'elles se persuadent « qu'il n'y a pas de frontières infranchissables entre la science et la pratique, que des conceptions les plus abstraites et les plus irréelles naissent parfois les applications les plus usuelles, et qu'inversement, l'empirisme le plus routinier peut se trouver un jour expliqué et réglementé par une théorie méthodique et précise ».

L'industrie gazière française sut cependant comprendre assez vite l'intérêt d'une coopération étroite, qui devait se traduire, vers 1934, par l'offre de la Direction des Recherches physiques du Gaz de Paris, transformée en 1947 dans la Direction des Études et Recherches gazières.

Dans ces fonctions, Gustave Ribaud devait rendre d'éminents services après avoir créé de toutes pièces l'instrument de travail — laboratoires et équipe de techniciens. A ces établissements, spécifiquement gaziers, est venu s'adjoindre le Laboratoire des Hautes températures, où se poursuivaient ses recherches personnelles et les travaux pratiques de ses élèves de la Sorbonne. Je ne puis entrer dans l'énumération des Commissions et des Comités (le Comité des poudres en particulier), auxquels notre regretté Confrère participa, ni rappeler ceux qu'il présida dans le cadre d'une meilleure utilisation du gaz et, d'une manière générale, des moyens de chauffage. J'indiquerai seulement sa Présidence de la Fondation de Recherches internationales sur les flammes. Il en était le fondateur, et devait présider, le 21 novembre prochain, une journée d'Études, organisée par le Comité français de cette fondation. La dernière journée d'études, la quatrième depuis la création de cette Fondation, avait eu lieu en avril 1961. Il y a une dizaine d'années, la Société de l'Air liquide, à son tour, lui demandait des avis, et nommait Gustave Ribaud à son Conseil d'Administration. Ces derniers temps, dans une activité annexe de la Société de l'Air liquide, il était engagé à la Société de propulsion par réaction et par suite aux industries des fusées. Il dirigea aussi, entre autres, le Comité des Recherches des glaceries de Saint-Gobain et présida la Société générale d'applications électrothermiques.

Avec une aussi complète réussite dans tous les domaines, les honneurs ne pouvaient pas manquer de venir. Dès 1926, l'Académie des Sciences lui décernait le prix Henri de Parville suivi, en 1931, par le prix Hébert, en 1936 par le prix Marquet et, en 1942, par le prix Lacaze. La Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale lui conférait le prix Galitzine (1926), la Société industrielle du Rhin à Strasbourg, sa médaille de vermeil (1931). Il obtint, en 1953, le prix des Trois Physiciens, fondé en souvenir de nos trois collègues, Eugène Bloch, Henri Abraham et Georges Bruhat, qui payèrent de leur vie l'occupation allemande. Il prenait, en 1946, la succession de son ami Jean Cabannes à la Présidence de la Société française de Physique. Notre Compagnie l'élisait, en 1947, comme successeur de Paul Langevin et, depuis 1960, il appartenait au Bureau des Longitudes. Nous nous souvenons tous des deux cérémonies, consécutives à leur élection à l'Académie, pour la remise à Jean Cabannes d'un souvenir, et à Gustave Ribaud de son épée, qui se sont suivies, à deux jours d'intervalle, au mois de juin 1949.

Dès l'abord, notre regretté Confrère séduisait par son aspect si élégant et sa verdeur. Nous ne sommes pas prêts d'oublier ce regard bleu si pénétrant et si fin : notre Confrère Duhamel pouvait parler de « Gustave au sourire bleu pâle ». C'était un modeste, et les compliments lui faisaient peur. Son esprit clair avait besoin de mots parfaitement définis, et il lui arrivait souvent d'embarrasser encore plus un élève, déjà peu sûr de son fait, en lui répétant : « Voyons, jeune homme, je ne comprends pas... ».

De même qu'il semble inutile de vouloir changer les termes des citations classiques, d'auteurs anciens ou modernes, de même Gustave Ribaud, dans ses livres ou ses cours, a donné, à bien des sujets touchant la chaleur, leur forme définitive. Il étonnait aussi ses collaborateurs par sa prodigieuse mémoire, et son charme faisait naître, chez les jeunes étudiants comme chez de hautes personnalités, le désir de conquérir son amitié, sûrs qu'il penserait à eux avant de penser à lui-même. Parmi ses très nombreuses et solides amitiés certaines remontaient au Lycée et à l'École Normale. A ses très hautes qualités scientifiques se juxtaposaient de si rares qualités humaines, telles qu'un profond bon sens, une grande finesse, une parfaite sûreté de jugement et une amabilité qui ne se dérobait pas, malgré la surcharge de travail.

Nous conserverons de Gustave Ribaud le souvenir d'un professeur hors ligne, d'un chef d'École éminent, d'un grand serviteur de la Science et de la Patrie. Nous prions Mme Ribaud, qui a su créer, autour de son cher disparu, le bonheur dans une atmosphère calme et souriante, si favorable à l'éclosion de ses travaux, qui a su rendre son foyer si accueillant, à la ville comme à la campagne, et qui a su l'entourer de tout son dévouement et de sa chaude sollicitude, principalement au cours de la grave maladie de 1936, d'agréer l'hommage de notre profonde et respectueuse sympathie.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

Notice nécrologique sur M. Camille Gutton, *Académicien libre*, par M. Maurice Ponte (*).

J'exprime mes remerciements à MM. les Secrétaires perpétuels de m'avoir désigné pour évoquer ici la mémoire de M. Camille Gutton, car j'espère faire partager à l'Académie l'émotion que je ressens en retraçant sa carrière. L'Académie s'associera certainement aussi, à l'expression des sentiments de respect attristé que nous adressons à Mme Camille Gutton. J'appartiens en effet à une génération qui, depuis ses études jusqu'à l'âge mûr, a vu cette prodigieuse éclosion de la Physique moderne et des techniques qui en sont issues : parmi celles qui ont eu l'influence la plus profonde sur l'Économie et la Civilisation humaine, la radioélectricité et sa généralisation, l'électronique, sont au premier rang. Le nom de Camille Gutton ne peut en être dissocié, car sa marque se trouve à chaque étape de ces sciences et techniques nouvelles. Et il faut ajouter que son œuvre est marquée d'un rare équilibre, puisqu'elle saisit à la fois la recherche scientifique elle-même, les études de ses applications depuis le laboratoire jusqu'à l'exploitation en passant par l'industrie, et, enfin, l'enseignement par des Ouvrages didactiques et des cours qui ont contribué à former des milliers de français dont je m'honore d'être.

Camille Gutton, né à Nancy, avait donc reçu les qualités de la race lorraine qui se retrouveront dans son œuvre et son comportement humain : ténacité, loyauté, calme courage. Il a illustré une génération de la famille Gutton qui continue à donner à notre pays des serviteurs dignes de lui dans les activités les plus diverses, notamment en Physique et en Architecture.

Il commence ses travaux scientifiques sous l'impulsion et la direction de Blondlot, en 1896. C'est l'époque où les expériences de Hertz soulèvent un immense intérêt. Camille Gutton va s'appliquer patiemment à administrer la preuve expérimentale des propriétés des ondes électromagnétiques que la théorie nous a maintenant rendues familières, mais, qui, à cette époque de floraison de rayonnements divers, devaient être étudiées sous tous leurs aspects. Le jeune physicien, avec une habileté consommée, crée lui-même méthodes et appareils et dissèque les mécaniques de propagation et de couplage entre les circuits de diverses caractéristiques. Il étudie naturellement les antennes, dont le fonctionnement est encore mystérieux car les équations de Maxwell, nées une trentaine d'années avant, ne sont pas encore devenues le guide permanent de ce que seront les radioélectriciens. Il y a un grand mérite à une époque où les physiciens n'utilisent pas encore le langage de la propagation, mais celui de l'électricité avec ses coefficients d'inductance propre et d'induction mutuelle, impropres à la compréhension physique des principes de base.

Le développement de ces diverses expériences met Camille Gutton en position de précurseur avec de nombreux résultats. Il est le premier à mesurer directement des temps s'exprimant en milliardièmes de seconde, des différences de vitesse de propagation de moins de 1 % et à confirmer expérimentalement les notions de vitesse de phase et de vitesse de groupe. Les indices des diélectriques et leurs propriétés dispersives sont ainsi mises en évidence, avec leur similitude avec l'optique. Nous sommes trop habitués, à l'heure actuelle, à des mesures qui s'expriment de 10^{20} à 10^{-20} pour comprendre les difficultés expérimentales de ces travaux de Camille Gutton qui furent effectués entre 1900 et 1913 sans le secours de nos appareils modernes tels que les oscillographes cathodiques. La lecture des mémoires de Camille Gutton soulève l'admiration devant l'imagination et la sûreté de l'expérimentateur, garantes de la fécondité de ses travaux futurs.

1913 voit l'apparition de la « lampe à trois électrodes ». Camille Gutton qui, jusque là, a peiné pour utiliser les oscillateurs à ondes amorties, comprend de suite l'intérêt des « ondes entretenues » rendues possibles par ce dispositif qui va transformer les méthodes et les mesures. En même temps, se révèle le goût du physicien né pour les applications. Camille Gutton l'a dit lui-même : « Obligé de faire œuvre de technicien, il m'a fallu consacrer aux applications de la Physique une partie des heures que je pouvais passer au laboratoire : je dois avouer que je l'ai fait sans trop de regrets. La technique m'avait toujours attiré ». Notre confrère fait donc figure de précurseur dans

la compréhension du rôle futur de la recherche dans l'Industrie et l'Économie, et reconnaissons qu'il avait là, dans la France de 1913, un mérite certain.

La guerre de 1914 vient confirmer les aptitudes de Camille Gutton à appliquer au plus vite, avec des moyens limités, les résultats les plus nouveaux de la science et la technique radioélectriques. Après une courte période qui le voit pontonnier — qui sait s'il n'aurait pas là aussi innové, car la curiosité de son esprit était insatiable — il devient l'un des hommes les plus actifs de cette équipe du Général Ferrié qui, avec Abraham, Eugène Bloch et d'autres donna aux Alliés les équipements de « transmission sans fil » les plus modernes. Camille Gutton crée les premiers appareils de téléphonie entre un avion et le sol. C'était l'époque où le Chef du *Signal Corps* pouvait écrire au Gouvernement des États-Unis : « Il est inutile de nous envoyer des postes de T. S. F. car nous trouvons, en France, tout ce qu'il nous faut », phrase que nous prononçons maintenant avec quelque tristesse puisque les événements de la dernière guerre mondiale laissent encore des traces profondes sur la confiance que notre Pays met dans son propre potentiel scientifique et technique.

Les travaux de Camille Gutton sur les postes à ondes entretenues le conduisent normalement après la guerre à étendre leurs applications de la télégraphie à la téléphonie pour les liaisons entre particuliers et à la radiodiffusion. Mais c'est l'époque des ondes longues et « moyennes » avec des longueurs d'onde supérieures à 200 m environ. Les ondes plus courtes sont réputées inutilisables. Est-ce le souvenir de ses premières recherches, est-ce une prescience de la richesse de l'évolution de la technique vers les fréquences de plus en plus élevées, Camille Gutton aborde les problèmes ardus de la production et de la réception des ondes métriques et décimétriques. De 1920 à 1930, il fait faire des progrès décisifs à ce qui deviendra la technique essentielle des communications modernes : les premiers oscillateurs symétriques à ondes métriques sortent de ses mains, jointes à celles de Mesny, et dès 1930, avec Pierret, il assure une transmission radiotéléphonique complète sur ondes de 17 cm. Il faut le dire bien haut au moment où les références anglosaxonnes passent le plus souvent sous silence ces travaux de pionnier.

Il s'intéresse aussi aux décharges en haute fréquence dans les gaz ionisés, ce qui l'amène à réfléchir à la nature des couches de la haute atmosphère et à mesurer directement leur altitude par l'observation du temps mis par une impulsion émise du sol et réfléchie par la couche à observer. Le principe de ces expériences, comme l'observation de réflexions au sol dès 1928, publiée en 1930, permettent d'affirmer que Camille Gutton a été le premier à révéler ce qui deviendra par la suite le radar.

En même temps, et à partir des équipes formées pendant la guerre de 1914-1918, Camille Gutton anime ce Laboratoire d'Applications qui deviendra le Laboratoire National de Radioélectricité qu'il dirige officiel-

lement en 1930. Il est alors confiné dans des baraques et de pauvres locaux situés à l'École Militaire. Camille Gutton eut la joie de voir s'édifier en 1936 un Laboratoire digne de son nom. Il est difficile de souligner en peu de mots la fécondité du travail de ces équipes sous la conduite de Camille Gutton : son domaine fut celui des études et mesures fondamentales qui ont fait sortir la technique et l'exploitation radioélectriques de l'à-peu-près et de l'empirisme désordonné : mesures et déterminations des étalons, notamment de fréquence, études des parasites atmosphériques et de la propagation. C'est grâce à ce patient labeur que le Laboratoire National de Radioélectricité est encore l'un des Laboratoires les plus réputés, les plus solides du monde. Seul, l'inexorable âge de la retraite, en 1939, arracha Camille Gutton à cette Maison, sa passion, où tant de techniciens, physiciens et ingénieurs ont bénéficié de son enseignement et de son expérience. Oui, encore une fois, Camille Gutton a marqué indélébilement les télécommunications françaises.

Il y a exercé aussi son influence par ses Ouvrages didactiques, d'une concision et d'une densité enviables : son Ouvrage de la collection Armand Colin, *Télégraphie et téléphonie sans fil*, arrivée à sa huitième édition dès 1934 et celui de la *Lampe à trois électrodes* ont été les livres de chevet de milliers de techniciens, comme ses livres et ses cours de Radiotechnique générale, de Radioélectricité ou de lignes téléphoniques.

Notre confrère s'était retiré officiellement en 1939 et partageait son temps entre Paris et sa propriété de Saint-Nom-la-Bretèche, avec une préférence de plus en plus marquée pour celle-ci. L'âge n'avait cependant pas diminué sa curiosité et il se passionnait toujours pour les techniques modernes. Il y avait toujours intérêt à discuter avec lui des questions les plus récentes et son fils, Henri Gutton, qui a hérité de son père un sens inné de la Physique, me disait que, peu de temps avant sa mort, Camille Gutton s'intéressait aux résultats les plus récents de la Physique de l'Électronique, tels que ceux des excitations simultanées dites Laser.

J'aurais voulu, en terminant, laisser à l'Académie non seulement le souvenir du savant, mais aussi celui de l'homme. Beaucoup de nos confrères l'ont connu par nos séances où il regrettait que son âge ne lui permît plus d'être asssidu. Mais j'ai eu le privilège de le rencontrer souvent avec le Général Ferrié, avec M. Abraham ou seul dans ses baraques de l'École militaire ou les bâtiments de Bagneux. C'était un homme d'un caractère délicieux et courtois : je ne l'ai vu en colère qu'une fois, alors que, par l'un de ces mystères qui naissent dans les installations militaires, une tension continue avait brusquement remplacé la tension alternative des lignes du Laboratoire, avec les dégâts qu'on peut imaginer. Sous son aspect un peu froid de Lorrain, il aimait rendre service à ses élèves — et qui ne l'était pas ? — comme à ses amis. N'avait-il pas accepté, à la fin de 1939, que son fils et moi défoncions son cher jardin pour y installer des paraboles de radar...

L'Académie qui l'avait élu correspondant en 1928 et Académicien libre en 1938 a certes perdu en notre confrère Camille Gutton un physicien éminent, un technicien aux vues prophétiques, un professeur qui a laissé son empreinte sur plusieurs générations de français, mais aussi un homme bon et loyal, en un mot l'une des figures aimées et respectées qui font la noblesse d'une Assemblée et d'une Nation.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

RAPPORTS DE DÉLÉGUÉS A DES ASSEMBLÉES OU CÉRÉMONIES.

M. **Henri Moureu** (*) s'exprime en ces termes :

Mes chers Confrères,

J'ai l'honneur de vous rendre compte de la mission que votre Compagnie a bien voulu me confier, afin de la représenter au XIVe Congrès annuel de la Fédération internationale d'Astronautique.

Organisé matériellement par la Société française d'Astronautique que préside l'Ingénieur Général Fleury, ce Congrès a tenu ses assises à Paris, au Palais de l'UNESCO, du 25 septembre au 1er octobre 1963 et a obtenu un important succès; plus de 700 délégués des milieux scientifiques et industriels appartenant à 32 nations, tant des pays de l'Est que de l'Ouest, lui ont apporté leur participation active et, parmi la représentation scientifique française, je me limiterai à noter la présence de nos confrères Maurice Roy, Léopold Escande, Pierre Tardi et Jean Coulomb.

La cérémonie d'ouverture se déroula en présence de M. René Maheu, Directeur général de l'UNESCO, et fut présidée par M. Gaston Palewski, Ministre d'État chargé de la Recherche scientifique et des Questions Atomiques et spatiales, qui voulut bien également accueillir dans les salons de son Ministère les personnalités françaises et étrangères les plus marquantes.

En ce qui concerne les travaux eux-mêmes, ce Congrès a accusé un net progrès sur les précédents, et sans doute même une évolution, tant par la qualité des communications et la limitation volontaire de leur nombre, que par sa conception et sa structure. Un Comité de lecture averti avait assuré l'examen rigoureux des textes préalablement soumis et certains exposés furent éliminés, malgré leur valeur, soit parce qu'ils n'obéissaient pas au programme fixé, soit parce que la capacité d'absorption du Congrès était atteinte.

Quelques aspects nouveaux présentés par le Congrès méritent d'être soulignés :

1° En premier lieu, comme suite à une décision prise par le Bureau de la Fédération, sur la proposition de la « British Interplanetary Society » au Congrès précédent tenu en 1962 à Varna (Bulgarie), j'ai eu l'honneur d'être chargé d'organiser, avec l'aide et la coopération de l'UNESCO, ainsi que de présider une Journée dite de l'Enseignement; le but à atteindre était de confronter les méthodes susceptibles de développer dans l'enseignement les problèmes que posent l'Astronautique et les études spatiales, et aussi d'exposer les données de base pouvant conduire à l'utilisation des satellites de communication aux fins d'information et d'éducation.

Les rapporteurs, tant Français qu'étrangers, ont tous mis l'accent sur la nécessité d'introduire, dès le second degré, dans les cours afférents à chaque discipline, certaines notions essentielles destinées à familiariser les jeunes élèves avec la Science de l'Espace et à faire naître des vocations. Il a été reconnu qu'un tel effort d'enseignement devait toucher les Maîtres eux-mêmes et nous avons pu présenter, durant cette Journée de l'Enseignement, le manuscrit d'un livre qui leur est destiné, dont les différents chapitres ont été écrits par des spécialistes français choisis parmi les plus qualifiés. J'espère que cette œuvre commune, peut-être encore imparfaite, mais qui a le mérite d'exister, pourra, grâce au soutien du Centre national d'Études spatiales et de la Société française d'Astronautique, être mise dès le début de l'année prochaine à la disposition de nos professeurs du second degré. En définitive, cette Journée de l'Enseignement a suscité un intérêt général si vif qu'elle figurera désormais au programme régulier des Congrès à venir.

2° En second lieu, des *Tables rondes* sur les « équipements au sol à l'échelle mondiale » ont permis de marquer la volonté de coopération internationale, qui est l'une des raisons d'être de la Fédération internationale d'Astronautique. Ces groupes d'études ont recherché sous quelle forme efficace pourraient être établies :

— une triangulation du globe, notamment à l'aide de satellites géodésiques;

— une distribution des sites de lancement édifiés dans des buts de recherche;

— une organisation des moyens de poursuite des véhicules spatiaux, qu'il s'agisse de fixer les divers types de stations ou le nombre limite de tranches de fréquence.

Ces *Tables rondes* doivent avoir leur prolongement au prochain Congrès qui se tiendra en 1964 à Varsovie, où des exposés et des discussions plus amples sont envisagés, avec la collaboration souhaitée de représentants de l'Union Géodésique et Géophysique Internationale et du COSPAR.

3° En dernier lieu s'est affirmé le souci de présenter des résultats d'ensemble susceptibles de retenir l'attention d'une majorité de congressistes.

C'est dans cet esprit, et avec la collaboration scientifique du COSPAR, que préside notre confrère Maurice Roy, qu'ont été conçus les exposés généraux concernant certaines connaissances récentes sur le milieu spatial, de même que les conférences de synthèse qui ont régulièrement ouvert chacune des Sections du Congrès.

Celles-ci étaient au nombre de sept : quatre d'entre elles (Mécanique céleste, Propulsion, Guidage et Contrôle, Véhicules spatiaux), se rapportaient aux moyens qui assurent la navigation dans l'Espace; les trois autres (Satellites de météorologie, Satellites de communication et Biologie astronautique) concernaient plutôt l'exploitation de la navigation.

Deux sujets (Sources spatiales d'énergie ainsi que Guidage et Contrôle) figuraient pour la première fois au programme d'un Congrès international d'Astronautique et ont rencontré une très large audience dont il sera tenu compte pour l'avenir.

Je dois mentionner tout particulièrement l'intérêt considérable soulevé par les exposés relatifs aux satellites de météorologie. La mise en œuvre de ceux-ci ouvre de grands espoirs, surtout depuis que prend corps l'exploitation en commun sans doute prochaine, en tout cas des plus souhaitables, des résultats obtenus tant à l'Est qu'à l'Ouest.

Il convient d'ailleurs de souligner que ce Congrès a nettement marqué la tendance, déjà affirmée, de voir utiliser la prospection spatiale dans des buts pacifiques et utilitaires (Télécommunications, Géodésie, Météorologie, Étude des atmosphères et des radiations). Certes la course à la Lune demeure à l'ordre du jour, mais il apparaît que le premier objectif à atteindre est l'exploration du trajet Terre-Lune à l'aide de sondes. Avec l'apparition de rayonnements de grande énergie, les spécialistes de la Biologie astronautique tiennent à se montrer prudents. Des contacts étroits se sont d'ailleurs établis entre biologistes et ingénieurs au cours de ces quelques journées de travail et c'est là un autre résultat fort appréciable qui mérite d'être enregistré.

Mes chers Confrères, je pense que vous ne m'en voudrez pas d'avoir retenu aussi longtemps votre attention, car je sais que vous tenez à être exactement informés des courants d'idées qui se sont manifestés au cours d'une réunion internationale, où ont été discutés tant de problèmes touchant aux domaines les plus divers de la Science et de ses applications. Qu'il me soit, en terminant, permis de souligner que notre pays, qui vit notre confrère Robert Esnault-Pelterie être un des pionniers de l'Astronautique, continue à y jouer un rôle apprécié. C'est ainsi que l'Académie internationale d'Astronautique, que préside le Professeur américain Draper, à la suite de la disparition de notre regretté confrère Théodore

de Karman, de même que la Fédération internationale d'Astronautique, ont toutes deux leur siège dans notre capitale. Il me plaît, à cet égard, de rendre hommage à l'animateur qu'a été notre compatriote le Professeur Edmond Brun, Président de la Fédération, dont le dévouement et l'action efficace reconnus de tous lui ont valu d'être unanimement réélu au poste qu'il occupait déjà cette année.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

M. **Pierre Bellair** (*) rend compte à l'Académie de sa mission au Cap (Afrique du Sud), à l'occasion de la VII[e] assemblée générale du S. C. A. R., qui eut lieu du 25 au 27 septembre 1963.

J'ai pu effectuer la mission pour laquelle vous aviez bien voulu me désigner comme représentant français au Symposium de Géologie antarctique et à la réunion annuelle du S.C.A.R. (Scientific Committee of Antarctic Research). L'aide financière (voyage et symposium) a été assurée par l'administration des Terres Australes et Antarctiques Françaises.

Le symposium a été précédé du 9 au 15 septembre par un voyage d'études de Prétoria à Durban et de Port Élizabeth au Cap, organisé par nos collègues d'Afrique du Sud. Il a permis aux participants (quinze géologues, surtout de langue anglaise) d'avoir une bonne idée des formations géologiques d'Afrique du Sud, particulièrement de la série du Karroo, si particulières et si proches à certains égards de ce qui est connu en Antarctique. Des échanges de vue ont eu lieu sur le terrain, particulièrement sur la célèbre tillite (conglomérat glaciaire) de Dwyka : les observations faites me permettront de présenter sur ce sujet une hypothèse dans une Note aux *Comptes rendus*.

Le symposium proprement dit a été suivi par une trentaine de géologues où les anglophones constituaient la quasi-totalité des participants : j'y étais le seul français. Des pays membres du S. C. A. R. n'avaient envoyé aucun représentant : Chili, Belgique, U. R. S. S., ces derniers, semble-t-il, pour des raisons politiques ou diplomatiques. Quatre-vingt communications avaient été préparées. Le comité organisateur a réussi le tour de force d'en faire discuter la majeure partie (au prix de séances très nombreuses et souvent fatigantes).

Deux communications françaises dont j'étais l'auteur (une en collaboration avec J. Nougier) ont été présentées et ont donné lieu à un échange de vues. Elles avaient trait à la géologie des îles subantarctiques et ont été d'autant plus appréciées que ce domaine a été peu étudié (une autre communication, d'origine australienne, avait trait à l'île Heard). J'avais pensé qu'il valait mieux présenter des résultats originaux et nouveaux sur

les îles subantarctiques plutôt qu'une reprise de faits déjà connus sur l'Antarctique proprement dit, aucun géologue français n'ayant participé à une campagne en Terre Adélie depuis ma participation à la campagne d'été 1960.

La réunion du S. C. A. R. faisait suite au symposium. La représentation française y était plus importante. M. Lorius y a fait un exposé de méthodologie sur l'utilisation des isotopes en glaciologie, question dont il est spécialiste; exposé qui a été très apprécié.

La géologie constitue dans l'Antarctique une discipline d'intérêt capital, mais dont le développement se trouve entravé par des sciences de rendement plus immédiat (météorologie, ionosphère, etc.). Elle est dans beaucoup de programmes annuels de recherche (c'est très net au Comité National Français de Recherches Antarctiques), mise en position de réserve et développée seulement s'il reste des crédits ou des possibilités matérielles. Il n'en va pas de même aux États-Unis, ni dans le Royaume-Uni (où a été créé un *Antartic Survey* dont la direction a été confiée à un géologue professionnel de talent, ayant payé de sa personne sur le terrain), ni dans les anciens dominions (Australie, Nouvelle-Zélande, République Sud-Africaine). Aussi, sur quatre-vingt communications, deux seulement émanaient d'auteurs français, alors que la France possède des îles subantarctiques dont la superficie dépasse celle de la Corse et proclame sa souveraineté sur une tranche du continent. Sur un continent entier, vide d'habitants et où une vieille tradition, de Dumont d'Urville à Charcot, doit inciter à perpétuer la présence française dans le domaine des Sciences de la Terre, on voit progressivement s'effacer la langue même : l'Antarctique scientifique parle anglo-saxon. Il convient d'y prendre garde : l'Antarctique, par les problèmes qu'il pose dans des domaines variés sera à la deuxième moitié du siècle ce que l'Afrique a été pour la première moitié. La connaissance de l'Afrique est, pour une très large part, une œuvre française : c'est en français que sont rédigées bien des synthèses africaines, que traduisent les pays anglophones.

L'effort financier pour garder en Antarctique une place honorable est minime si on l'estime par comparaison avec les dépenses totales de la science française. Les résultats, et même le bénéfice qu'en tirerait la géologie française, sont hors de proportion avec les crédits qu'il y faudrait engager. Il faut constater que le Royaume-Uni et ses anciens dominions, sans parler naturellement des États-Unis et de la Russie qui y consacrent des sommes énormes et y forment de jeunes chercheurs, l'ont compris avant nous.

J'espère toutefois, dans la mesure de mes moyens, avoir pu manifester la présence de la science française dans la mission que vous avez pensé pouvoir me confier.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

A 15 h 45 m l'Académie se forme en Comité Secret.

COMITÉ SECRET.

MM. **Pierre Tardi**, **Jean Lecomte** et **Pierre Fleury** sont désignés, pour constituer la Délégation française à l'Assemblée générale du Conseil international des Unions Scientifiques qui doit avoir lieu à Vienne, Autriche, du 22 au 29 novembre 1963.

La Séance est levée à 16 h 30 m.

L. B.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

LOGIQUE DES ENSEMBLES. — *Rapports logiques associés, pour l'inclusion ou l'exclusion, vis-à-vis de p classes d'éléments dans un même espace.* Note (*) de M. **Arnaud Denjoy**.

Les catégories définies par les systèmes de rapports logiques sont figurées, avec les notations de l'algèbre élémentaire, par des formules où chaque variable désigne concurremment un ensemble et sa fonction caractéristique.

Pour noter comment, dans un même univers U, un ensemble E se déduit de certains autres $A_1, \ldots, A_p$ par intersection (partie commune) d'ensembles joints, addition d'ensembles disjoints, soustraction d'un ensemble contenu retiré d'un ensemble contenant, j'utilise les signes de l'algèbre ou de l'analyse élémentaires, et nullement d'autres tels que $\cup$, $\cap$. J'écarte totalement le second. Pour l'addition d'ensembles non nécessairement disjoints, j'admets occasionnellement les notations $A \cup B$, $\cup E_n$. Mais encore dans ce dernier cas, et en dehors du sujet traité dans cette Note, quand la confusion n'est pas à redouter, j'écris aussi bien $A + B$, $\sum E_n$.

1° L'intersection de A et de B, celle des E_n sont notées A.B ou simplement AB, $\prod E_n$. Donc $A = UA = A^n$. S'il faut craindre une méprise, je distinguerai $A^{n\cdot}$ et $A^{n\times}$, $\prod\limits_{\cdot}$ et $\prod\limits_{\times}$, comme A.B et $A \times B$, le signe $\times$ étant réservé à la multiplication topologique.

2° Si A contient B, $A - B$ désignera la partie de A étrangère à B. *Je n'écris jamais* $A - B$ *si* B *n'est pas inclus dans* A, mais uniquement $A - AB$.

3° Si A et B sont disjoints, leur réunion est notée $A + B$. Si A et B sont joints,

$$A \cup B = A + (B - AB) = (A - AB) + B = AB + (A - AB) + (B - AB).$$

Les principes suivants dominent le cas général où E se déduit de p ensembles A_i ($p \geq 2$).

Le développement de l'expression de E par application des règles du calcul élémentaire fait disparaître les parenthèses. On obtient

$$E = f_p(A_1, \ldots, A_p),$$

f_p étant un polynome en les A_i, linéaire par rapport à chacun d'eux (d'après $A^n = A$). Chaque monome de f_p peut être multiplié par une puissance de U, pour réaliser quelque homogénéité.

1° Dans l'expression f_p, *chaque lettre désigne également un ensemble et sa fonction caractéristique.* En remplaçant indifféremment chacun des A_i par 0 ou par 1 (U par 1 exclusivement), on donne à f_p uniquement les valeurs 0 ou 1.

2° Pour trouver la génération de E indiquée par l'expression f_p, il faut grouper et ordonner les termes de celle-ci, de façon que, dans toute parenthèse réunissant deux groupes de termes, figurant respectivement deux ensembles, séparés par l'un des signes + et —, l'ensemble de gauche soit disjoint de l'ensemble de droite (signe +) ou au contraire le contienne (signe —).

3° Si les A_i sont considérés comme des ensembles quelconques variables dans U, f_p définit une *catégorie d'ensembles* dont les éléments satisfont, vis-à-vis des p classes A_i, à *un système de relations logiques associées.*

Il y a cinq fonctions f_2 (A, B), à savoir avec leur règle de construction et leur signification logique :

1° AB (A *et* B);

2° $A - AB$ (A, mais *non* B); $A - AB = A(U - B)$;

3° $B - AB$ (B, mais *non* A); $B - AB = B(U - A)$;

4° $A + B - AB = A + (B - AB) = B + (A - AB)$
$= AB + (A - AB) + (B - 1B)$ (A *ou* B, y compris A et B);

$$A + B - AB = U - (U - A)(U - B).$$

5° $A + B - 2AB = (A - AB) + (B - AB)$ (A *ou* B, mais *non* A *et* B).

Les sept ensembles A, B et f_2 forment un groupe clos, en ce sens que tout couple composé de deux d'entre eux et auquel on applique les cinq opérations f_2, redonne les résultats de ce groupe ou le néant.

Si l'on adjoint U à A et B (aux A_i généralement) la combinaison de U avec (les f_p) donne uniquement comme nouveauté les cinq complémentaires $U - f_2$ (les $U - f_p$).

1° $U - AB$ (jamais A et B à la fois)
$= (U - A)(U - B) + (A - AB) + (B - AB)$ (ou bien ni A ni B; ou bien A sans B, ou bien B sans A);

2° $U - A + AB$ (pas de A sans B) $= U - (A - AB) = (U - A) + AB$;

3° l'analogue $(U - B + AB)$ (pas de B sans A);

4° $U - A - B + AB$ (ni A ni B) $= (U - A)(U - B)$;

5° $(U - A - B + 2AB) = (U - A)(U - B) + AB$ (ni A ni B ou les deux à la fois).

L'ensemble E étant défini par l'expression $E = f_p(A_1, \ldots, A_p)$, comment obtenir la génération de E à partir de A_1 d'abord donné seul, puis par une opération $f_2(A_1, A_2)$, et ainsi de suite ? Tout le problème est de mettre f_p sous la forme $f_p = f_2(A_p, f_{p-1})$. On détermine ainsi f_{p-1} : Si A_p divise f_p,

selon l'absence ou la présence du terme isolé A_p, $f_{p-1} = f_p/A_p$ ou $f_{p-1} = (A_p - f_p)/A_p$. Si A_p ne divise pas f_p, on annule A_p dans f_p et il reste f_{p-1}. Ayant f_{p-1}, on voit immédiatement laquelle des cinq formes f_2 appliquée au couple A_p, f_{p-1}, donne f_p.

Progressivement on détermine les $f_i(A_1, \ldots, A_i)$ pour $i = p - 1$, $p - 2, \ldots, 2$, et, pour $i \geqq 3$, les f_2 tels que $f_i = f_2(A_i, f_{i-1})$. La marche inverse donne la construction progressive de E et en même temps les rapports logiques associés de E avec le système des A_i.

Il y a 5^{p-1} possibilités de rapports logiques liés, soit d'inclusion, soit d'exclusion, vis-à-vis de p classes $A_1, \ldots, A_p$. Il y en a seulement cinq pour deux classes, déjà 25 pour trois classes. Ces nombres se doublent par les négations introduites avec l'adjonction de U aux A_i.

Le lecteur pourra former les 25 fonctions logiques f_3, classer leurs types distincts, si l'on confond les f_3 s'échangeant par des permutations entre les A_1, A_2, A_3 supposés tous trois simples (c'est-à-dire non constitués eux-mêmes par des groupes de classes : ainsi A — AB et B — AB sont du type unique : « de A et de B, l'un sans l'autre »).

Absolument inexprimables avec les signes $\cup$, $\cap$, ces formules f_p sont d'une précision impeccable, totalement incompatible avec les notions confuses tolérées et encouragées par l'usage de la notation $\cup$ spécialement.

On rencontre pareille impossibilité avec l'emploi du signe — dans A—B, au lieu de A—AB, quand A ne contient pas nécessairement B.

Dans des Communications ultérieures, où je montrerai la différence de nature entre la topologie et la métrique, j'userai uniquement des signes de l'algèbre, comme dans les fonctions f_p, pour exprimer les combinaisons d'ensembles situés dans un même espace.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(*Département de Mathématiques, Institut Henri Poincaré,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Machines de Turing réversibles. Récursive insolubilité en $n \in \mathbf{N}$ de l'équation $u = \theta^n u$, où θ est un « isomorphisme de codes ».* Note (*) de M. **Yves Lecerf**, présentée par M. André Lichnerowicz.

On définit des « machines de Turing réversibles » et des « isomorphismes de codes θ ». Leurs propriétés permettent de prouver que l'équation en $n \in \mathbf{N}$, $u = \theta^n u$ est récursivement insoluble. Une seconde Note appliquera ceci à la démonstration d'une conjecture de Schützenberger rattachant le problème des correspondances de Post à des problèmes de diagonalisation d'homomorphismes de monoïdes libres.

1. Isomorphismes de codes, épimorphismes de codes. — *a. Une conjecture de Schützenberger.* — Soient deux monoïdes libres non triviaux $A^\dagger$ et $S^\dagger$, soient deux homomorphismes φ et ψ de $A^\dagger$ dans $S^\dagger$, et soit le problème de la recherche de solutions non triviales $x \in A^\dagger$ pour l'équation de diagonalisation $\varphi x = \psi x$. Un résultat de Post ([6]) est que cette équation est récursivement insoluble dans le cas de φ et ψ homomorphismes quelconques. Elle l'est également lorsqu'on astreint φ à être un monomorphisme; Chomsky et Schützenberger ont fait observer, en effet ([1]), que ce cas peut se ramener au Tag-problem de Post ([5]) lui-même récursivement insoluble d'après un résultat de Minsky ([3]). Schützenberger a conjecturé que l'équation $\varphi x = \psi x$ reste encore récursivement insoluble quand à la fois φ et ψ sont deux monomorphismes.

b. Isomorphismes de codes. — Au lieu de $\varphi x = \psi x$, il revient au même de considérer l'équation $w = \theta w$, où $\theta = \psi\varphi^{-1}$ (ce qui est une notation abrégée pour dire que θ est une bijection de $\varphi A^\dagger$ dans $\psi A^\dagger$ définie par $\theta w = \psi x$ pour $w = \varphi x$). Par facilité de langage, on appellera « isomorphismes de codes » les applications telles que θ. Ce terme rappelle que $\theta(w_1 w_2) = \theta w_1 \, \theta w_2$; et aussi que, $A = \{ a_i \}_{i \in I}$ désignant l'alphabet (les générateurs) de $A^\dagger$, $\{ \varphi a_i \}_{i \in I}$ et $\{ \psi a_i \}_{i \in I}$ sont appelés des « codes » sur $S^\dagger$, car, pour y quelconque de $S^\dagger$, il existe au plus un ensemble d'indices $\{ i_1, i_2, \ldots, i_p \}$ tels que $y = \varphi a_{i_1} \varphi a_{i_2} \ldots \varphi a_{i_p}$, et de même pour ψ. En fait, c'est surtout à l'étude des isomorphismes de code que seront consacrées la présente Note et la suivante.

c. Définitions d' « isomorphismes de codes » particuliers par donnée de relations. — e_A et e_S désignant les éléments neutres respectivement de $A^\dagger$ et de $S^\dagger$, il va de soi implicitement pour tout θ que l'on a $e_S = \theta e_S$, avec $\varphi e_A = \psi e_A = e_S$ (d'où, d'ailleurs, une solution triviale pour $w = \theta w$ et pour $w = \theta^n w$, avec $n \in \mathbf{N}$). Ceci étant, chaque isomorphisme de codes particulier

pourra être défini par la donnée d'un ensemble de relations du type $\{ m_{i,\varphi} \rightarrow m_{i,\psi} \}_{i\in I}$, à condition que $\{ m_{i,\varphi} \}_{i\in I}$ et $\{ m_{i,\psi} \}_{i\in I}$ soient des « codes » et que la correspondance soit bijective. En effet, $A^{\dagger}$ est implicitement défini par I; $S^{\dagger}$ l'est par les symboles utilisés pour noter les $m_{i,\varphi}$ et $m_{i,\psi}$; et l'on peut interpréter les relations comme des correspondances $\{ \varphi a_i \rightarrow \psi a_i \}_{i\in I}$.

d. Vérification qu'un ensemble de mots donnés est un code. — Plus loin, on invoquera souvent la propriété suivante : Si C et K_d désignent respectivement un code et un préfix-code droit sur $S^{\dagger}$, et si α est un symbole (générateur de $S^{\dagger}$) ne figurant pas dans C ni dans K_d, alors, l'ensemble $C \cup \alpha K_d$ est un code. De même, en remplaçant K_d par un préfix-code gauche K_g, l'ensemble $C \cup K_g \alpha$ est un code. Rappelons que tout préfix-code droit K_d est par définition (4) tel que, si m_i, $m_j \in K_d$ et si, avec $y \in S^{\dagger}$, on a $m_i = m_j y$, alors, $y = e_S$ (tandis que pour les préfix-codes gauches, c'est $m_i = y m_j$ qui impose $y = e_S$).

e. Épimorphismes de codes. — On parlera d' « épimorphisme de codes » dans le cas de relations $\{ m_{i,\varphi} \rightarrow m_{i,\psi} \}_{i\in I}$, où $\{ m_{i,\varphi} \}_{i\in I}$ est bien un code C_φ, mais où $\{ m_{i,\psi} \}_{i\in I}$ est astreint seulement à ne pas contenir d'autres mots que ceux d'un code C_ψ.

2. Machines de Turing réversibles. — Soit une machine de Turing MT dont $\{ \varepsilon_p \}_{p\in P}$ et $\{ \sigma_q \}_{q\in Q}$ sont les ensembles d'états et de symboles, et $\{ \delta_r \}_{r\in R}$ les déplacements de ruban, qui peuvent être ± 1 ou 0. On peut définir MT par un ensemble de quintuples

$$\chi_{MT} = \{ \varepsilon_{p_1(i)};\ \sigma_{q_1(i)};\ \varepsilon_{p_2(i)};\ \sigma_{q_2(i)};\ \delta_{r(i)} \}_{i\in I},$$

où les indices p_1, p_2, q_1, q_2, r sont fonctions de l'indice i. A chacun de ces quintuples, décidons d'associer un « quintuple image inverse » $(\varepsilon^{\star}_{p_2(i)};\ \sigma_{q_2(i)};\ \varepsilon^{\star}_{p_1(i)};\ \sigma_{q_1(i)};\ -\delta_{r(i)})$. L'ensemble de ceux-ci ne constituera généralement pas une machine de Turing; mais lorsqu'il en sera ainsi, on dira que MT est « réversible », et l'on donnera à la nouvelle machine le nom d'image inverse $MT^{\star}$ de MT. Les $\varepsilon^{\star}_p$ seront dits images des ε_p. La substitution d'un $\varepsilon^{\star}_p$ à un ε_p dans une configuration instantanée U_k sera dite passage à U_k à sa configuration image $U^{\star}_k$. Les suites de configurations de $MT^{\star}$ sont images de celles de MT, mais $MT^{\star}$ les parcourt dans l'ordre inverse. Considérons maintenant la machine R (MT), dont l'ensemble de quintuples est

$$\chi_{R(MT)} = \chi_{MT} \cup \chi^{\star}_{MT} \cup \{ (\varepsilon_p;\ \sigma_q)_{\text{stop}};\ \varepsilon^{\star}_p;\ \sigma_q;\ 0 \},$$

où $(\varepsilon_p; \sigma_q)_{\text{stop}}$ désigne tout couple pour lequel MT stoppe. Si l'on fait partir MT et R (MT) d'une même configuration instantanée U_0, elles passent par les mêmes configurations tant que MT ne stoppe pas (donc éventuellement indéfiniment). Lorsque MT stoppe, R (MT) continue, parcourt en ordre inverse les configurations images des configurations parcourues, et passe par l'image de la configuration initiale. R (MT) sera dite couplage de MT avec son image inverse.

3. Représentation de machines de Turing par des épimorphismes (ou des isomorphismes) de codes. — Revenons au cas où MT est quelconque. A chacun de ses quintuples comportant le mouvement $+1$, soit par exemple $(\varepsilon_g, \sigma_h, \varepsilon_j, \sigma_k, 1)$, on associe trois relations, à savoir ici : $\{\alpha_g\sigma_h \to \sigma_k\alpha_j;\ \omega_g\sigma_h \to \sigma_k\alpha_j;\ \sigma_h\beta_g \to \sigma_k\alpha_j\}$. Aux $(\varepsilon_g, \sigma_h, \varepsilon_j, \sigma_k, 0)$, on associe : $\{\alpha_g\sigma_h \to \omega_j\sigma_k;\ \omega_g\sigma_h \to \omega_j\sigma_k;\ \sigma_h\beta_g \to \omega_j\sigma_k\}$. Aux $(\varepsilon_g, \sigma_h, \varepsilon_j, \sigma_k, -1)$, on associe $\{\alpha_g\sigma_h \to \beta_j\sigma_k;\ \omega_g\sigma_h \to \beta_j\sigma_k;\ \sigma_h\beta_g \to \beta_j\sigma_k\}$. Enfin, à tout symbole σ_q de MT, on associe $\sigma_q \to \sigma_q$. On peut vérifier, par le procédé donné au paragraphe 1, *d*, que l'ensemble de toutes ces relations définit un épimorphisme de codes. Soit $\tau_{\max}$ celui-ci, $\tau_{\max}$ est une représentation de MT, car il en définit l'alphabet et les quintuples. On peut, d'autre part, trouver pour les configurations instantanées de MT des notations telles que pour tout couple de configurations successives u_i, u_{i+1} on ait $u_{i+1} = \tau_{\max}\, u_i$. Pour cela, une configuration se composera d'une suite de symboles σ (le mot du ruban) dans laquelle on intercalera une des lettres α, ω ou β, avec un indice p égal à celui de l'état ε_p de la machine, et de façon à indiquer, non seulement la position π_1 du prochain symbole à lire, mais encore celle π_2 du symbole précédemment écrit (avec convention particulière pour la configuration initiale). Un α_p signifie que π_1 est le premier symbole à sa droite, π_2 le premier à sa gauche. Un β_p, l'inverse. Un ω_p signifie que π_1 et π_2, confondus, sont tous deux le premier symbole à droite de ce ω_p. On a bien alors $u_{i+1} = \tau_{\max}\, u_i$. Si certains états ε_p ne peuvent apparaître que sous deux seulement, ou une seule, des formes α_p, ω_p, β_p, et soit $\tau_{\min}$ obtenu en retranchant de $\tau_{\max}$ toutes les relations contenant des formes qui n'apparaissent jamais, alors, $\tau_{\min}$ est encore tel que $u_{i+1} = \tau_{\min}\, u_i$. Si $\tau_{\min}$ est un isomorphisme de codes, MT est réversible.

4. Simulation de MT quelconque sur MT′ réversible. Application aux isomorphismes de codes. — *a. Propriété.* — On peut simuler une machine de Turing MT quelconque (de configurations v_i) sur une machine de Turing réversible MT_ρ (de configurations $u_{i,j}$) de façon que : 1° quand MT passe de v_i à v_{i+1}, MT_ρ passe de $u_{i,0}$ à $u_{i+1,0}$ par l'intermédiaire d'un nombre fini de configurations $u_{i,1}$; $u_{i,2}$; ...; 2° on passe d'un v_i au suivant par un épimorphisme de codes τ, d'un $u_{i,j}$ au suivant par un isomorphisme de codes θ; 3° si les configurations initiales sont v_0 pour MT et $u_{0,0}$ pour MT_ρ, avec $u_{0,0} = \lambda v_0 \mu\nu$, alors pour tout i, on a $u_{i,0} = \lambda v_i \mu w_i \nu$, où w_i est un mot, et où λ, μ, ν sont trois symboles qui n'apparaissent ni dans v_i ni dans w_i, si bien que $u_{i,0}$ connu donne v_i et w_i; 4° il y a des symboles r_k dont chacun représente une relation de τ autre que d'identité; un symbole blanc b; et pour tout i on a $w_i = b^2 r_{k_1} r_{k_2} \ldots r_{k_i} b$, où r_{k_p} est la relation intervenue dans $v_p = \tau v_{p-1}$. Ainsi, w_i représente l'histoire du calcul de MT jusqu'au temps i; 5° MT_ρ stoppe sur les $u_{i,0}$ correspondant à des stop de MT, et eux seulement; 6° la machine $\mathrm{R}(\mathrm{MT}_\rho)$, couplage de MT_ρ avec son image inverse, partie de $u_{00} = \lambda v_0 \mu\nu$ passe par la configuration image $\lambda v_0^{\star} \mu\nu$ si

et seulement si MT, partie de v_0, stoppe; 7° il existe pour R (MT_ρ) certaines configurations instantanées u_{st} telles que, partant de $\lambda v_0 \mu \nu$, R (MT_ρ) ne peut atteindre ces configurations autrement qu'en passant par $\lambda v_0^* \mu \nu$ (c'est-à-dire si MT, partie de v_0, stoppe). On peut ainsi faire en sorte que le retour de R (MT_ρ) à $\lambda v_0 \mu \nu$ (ou bien, le passage par des u_{st} encadrés par $\lambda' \nu'$ au lieu de $\lambda \nu$) soit conditionné par un stop de MT.

Preuve. — On montre comment passer de τ, supposé donné par un ensemble de relations $\{ I_{k,\tau} \}_{k \in K_\tau}$ à l'ensemble des relations $\{ I_{j,0} \}_{j \in J_0}$ définissant θ et MT_ρ. Limitons-nous à donner le principe de cette construction, en montrant comment simuler une instruction $I_{k_i,\tau}$ de la forme $\alpha_p \sigma_q \to \sigma_f \alpha_g$. A celle-ci, on associera : une instruction $\alpha_p \sigma_q \to \sigma_{f,g,\alpha}\ \varepsilon_{\alpha,\alpha,p,q,f,g,\sigma}$, où le symbole $\sigma_{fg\alpha}$ marque la place où l'on doit modifier v_i, et la nature de la modification; des instructions permettant de conduire le contrôle à gauche de ν par un état $\varepsilon_{\alpha\alpha pqfg\nu}$; une instruction $b\varepsilon_{\alpha\alpha pqfg\nu} \to \varepsilon_s r_{k_i}$, où r_{k_i} représente $I_{k_i,\tau}$, complètant w_i; des instructions de service déplaçant ν et, éventuellement aussi λ, μ et w_i tout entier, pour rétablir les blancs nécessaires dans $u_{i,0}$ puis reportant le contrôle en $\sigma_{f,g,\alpha}$ avec un état ε_σ; une instruction $\sigma_{f,g,\alpha}\, \varepsilon_\sigma \to \sigma_f \alpha_g$ qui complète v_i dans $u_{i,0}$.

b. Théorème 1. — *Le problème du stop pour une machine de Turing réversible générale est indécidable. Il en est de même du problème du retour à la configuration initiale, et de celui du passage par une configuration déterminée autre que la configuration initiale.*

c. Théorème 2. — *L'équation $w = \theta^n w$, où θ est un isomorphisme de codes, avec $n \in \mathbf{N}$ est récursivement insoluble en n pour w, θ donnés quelconques. L'équation $w_1 = \theta^n w_2$, avec $w_1 \neq w_2$, est aussi récursivement insoluble en n.*

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) N. Chomsky et M. P. Schützenberger, *Computer Programming and Formal Systems*, Hirschberg et Braffort, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1963, p. 118-161.
(2) H. Wang, *Mathematische Annalen*, 152, 1963, p. 65-74.
(3) M. Minsky, *Annals of Math.*, 74-3, 1961.
(4) M. P. Schützenberger, *I. R. E. Trans. Inf. Theory*, IT-2, 1956, p. 47-60.
(5) E. Post, *Amer. J. Math.*, 65, 1943, p. 196-215.
(6) E. Post, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 52, 1946, p. 264-268.

(*Euratom*, 51, *rue Belliard*, *Bruxelles*.)

THÉORIE DES NOMBRES. — *Sur les nombres pseudopremiers de la forme* $ax + b$. Note (*) de M. **André Rotkiewicz**, transmise par M. Waclaw Sierpinski.

L'auteur démontre que si a et b sont des entiers positifs premiers entre eux, il existe une infinité des nombres pseudopremiers de la forme $ax + b$ (où $x = 0, 1, 2, \ldots$).

On appelle *pseudopremier* tout nombre composé n tel que $n \mid 2^n - 2$.

Théorème. — *Toute progression arithmétique* $ax + b$ ($x = 0, 1, 2, \ldots$), *où* a *et* b *sont des entiers positifs premiers entre eux, contient une infinité des nombres pseudopremiers.*

Lemme 1. — *Le nombre des nombres premiers* $\leq x$ *de la forme* $2u(uv + 1)^k + 1$, *où* k, u *et* v *sont des entiers positifs et* $uv + 1$ *est un nombre premier, est de l'ordre* $O(x \log\log x/\log^2 x)$.

Démonstration du lemme 1, d'après M. A. Schinzel. — Il résulte de l'inégalité

$$p = 2u(uv + 1)^k + 1 \leq x \tag{1}$$

que $u \leq x^{1/2}$. Évaluons le nombre des nombres premiers $p \leq x$ correspondant aux valeurs de u des intervalles $(1, \log x)$, $(\log x, x^{1/4})$ et $(x^{1/4}, x^{1/2})$.

Il résulte de l'inégalité (1) pour $k \geq 2$ que $uv + 1 \leq x^{1/2}$ et $k \leq \log x/\log 2$, donc, à un u fixe il correspond au plus $x^{1/2} \log x/\log 2$ valeurs distinctes $p \leq x$ pour lesquelles $k \geq 2$. Il en résulte que

$$N_0 = N(p \leq x;\, p = 2u(uv + 1)^k + 1,\ k \geq 2,\ u \leq \log x) = O\left(x^{\frac{1}{2}} \log^2 x\right). \tag{2}$$

Le nombre des nombres premiers p, pour lesquels $k = 1$, $u \leq \log x$, peut être évalué à l'aide de l'inégalité

$$N(p \leq x;\, p - 1 = kq,\ q \text{ premier}) < c_1 \frac{x}{\varphi(k) \log^2\left(\frac{x}{k}\right)}, \tag{3}$$

où c_1 est une constante absolue [*cf.* Prachar ([1]), Satz II, 4.6].

En posant, dans (3), $k = 2u$, $q = uv + 1$, on trouve

$$N_1 = N(p \leq x;\, p = 2u(uv + 1) + 1,\ uv + 1 \text{ premier},\ u \leq \log x)$$
$$\leq c_1 \sum_{u=1}^{\log x} \frac{x}{\varphi(2u) \log^2 \frac{x}{2u}} \leq c_2 \frac{x}{\log^2 x} \sum_{u=1}^{\log x} \frac{1}{\varphi(u)}.$$

Comme $\sum_{u=1}^{\log x} 1/\varphi(u) = O(\log\log x)$ [*cf.* Prachar ([1]), p. 54], on a

$$N_1 = O\left(\frac{x}{\log^2 x} \log\log x\right). \tag{4}$$

Pour évaluer le nombre des nombres p correspondant aux valeurs $u > \log x$, remarquons que

$$(5) \qquad p \equiv 2u + 1 \pmod{2u^2}.$$

Vu le théorème de Brun-Titchmarsh [*cf.* Prachar ([1]), Satz II, 4.1], on a pour $u < x^{1/4}$

$$N(p \leq x;\, p \equiv 2u+1 \pmod{2u^2}) < c_3 \frac{x}{\varphi(2u^2)\log x}.$$

Comme

$$\sum_{u=\log x}^{x^{\frac{1}{4}}} \frac{1}{\varphi(2u^2)} = O\left(\sum_{u=\log x}^{\infty} \frac{\log\log u}{2u^2}\right) = O\left(\frac{\log\log x}{\log x}\right)$$

[*cf.* Prachar ([1]), Satz I, 5.1], on trouve

$$(6) \qquad N_2 = N\left(p \leq x;\, p = 2u(uv+1)^k + 1,\, \log x < u < x^{\frac{1}{4}}\right) = O\left(\frac{x}{(\log x)^2}\log\log x\right).$$

Enfin, pour évaluer le nombre des nombres p correspondant aux valeurs de u de l'intervalle $(x^{1/4}, x^{1/2})$, il est à remarquer que le nombre des nombres naturels $p \leq x$ satisfaisant à la congruence (5) ne dépasse pas $(x/2u^2) + 1$. Il en résulte que

$$(7) \qquad \begin{cases} N_3 = N\left(p \leq x;\, p = 2u(uv+1)^k + 1,\, x^{\frac{1}{4}} < u < x^{\frac{1}{2}}\right) \\ \leq \displaystyle\sum_{u=x^{\frac{1}{4}}}^{x^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{x}{2u^2} + 1\right) \leq \frac{x}{2} \sum_{u=x^{\frac{1}{4}}}^{\infty} \frac{1}{u^2} + x^{\frac{1}{2}} = O\left(x^{\frac{3}{4}}\right). \end{cases}$$

Les formules (2), (4), (6) et (7) donnent

$$N_0 + N_1 + N_2 + N_3 = O\left(\frac{x}{(\log x)^2}\log\log x\right)$$

et le lemme 1 se trouve démontré.

LEMME 2. — *Toute progression arithmétique $cx + d$, où c et d sont des entiers positifs premiers entre eux, contient un nombre premier p tel que*

$$p - 1 = 2^{\alpha} p_1^{\alpha_1} \ldots p_k^{\alpha_k}, \qquad 2 < p_1 < \ldots < p_k, \qquad 2^{\alpha-1} p_1^{\alpha_1} \ldots p_{k-1}^{\alpha_{k-1}} \; non \mid p_k - 1.$$

Le lemme 2 résulte du lemme 1 et de la formule asymptotique pour le nombre des nombres premiers $\leq t$ de la forme $ax + b$.

Démonstration du théorème. — On voit sans peine qu'il suffit de démontrer que toute progression arithmétique dont le premier terme et la différence sont des entiers positifs premiers entre eux contient au moins un nombre pseudopremier.

Soit $2^{\varepsilon} \| a$ et soit q un nombre premier tel que $a\varphi(a) \mid q - 1$ ($p^{\alpha} \| a$ désigne que $p^{\alpha} \mid a$ et $p^{\alpha+1}$ *non* $\mid a$). On a alors $(q, a) = 1$ et il existe un entier positif m, tel que $m \equiv 1 \pmod{q^2}$ et $m \equiv b \pmod{a}$. Comme $(a, b) = 1$, on a $(m, a) = 1$. Donc $(aq^2, m) = 1$. En vertu du lemme 2, il existe un nombre premier p tel que

$$(8) \qquad p = aq^2 z + m \qquad \text{(où } z \text{ est un entier positif)}$$

et

$$(9)\qquad p-1=2^{\alpha}p_1^{\alpha_1}\ldots p_k^{\alpha_k},\qquad 2<p_1<\ldots<p_k,\qquad 2^{\alpha-1}p_1^{\alpha_1}\ldots p_{k-1}^{\alpha_{k-1}}\ \textit{non}\mid p_k-1.$$

Comme $m \equiv b \pmod{a}$, p est de la forme $ax + b$. Distinguons deux cas :

1° le nombre 2 n'est pas une racine primitive du nombre premier p;

2° le nombre 2 est une racine primitive du nombre premier p.

Nous prouverons que dans le premier cas le nombre

$$p f_{p-1}(2) = p \prod_{l \mid p-1} (2^l - 1)^{\mu\left(\frac{p-1}{l}\right)}$$

est pseudopremier de la forme $ax + b$. Comme $2^{\alpha-1}p_1^{\alpha_1}\ldots p_{k-1}^{\alpha_{k-1}}$ *non* $\mid p_k - 1$, en vertu du théorème de Zsigmondy, [*voir* (²)] tout diviseur premier du nombre $f_{p-1}(2)$ est de la forme $(p-1)x+1$, d'où il résulte que

$$(10)\qquad (p-1) \mid f_{p-1}(2) - 1.$$

Or, il résulte de la formule (10) et de l'égalité

$$p f_{p-1}(2) - 1 = p[f_{p-1}(2) - 1] + (p-1)$$

que

$$(11)\qquad (p-1) \mid p f_{p-1}(2) - 1.$$

Vu que le nombre 2 n'est pas une racine primitive du nombre p, p n'est pas un diviseur primitif du nombre $2^{p-1} - 1$ et, en vertu du théorème de Zsigmondy, on a

$$p\ \textit{non} \mid f_{p-1}(2);\qquad 1 < f_{p-1}(2) \mid 2^{p-1} - 1,$$

donc $p f_{p-1}(2) \mid 2^{p-1} - 1$ et la formule (11) donne

$$p f_{p-1}(2) \mid 2^{p f_{p-1}(2) - 1} - 1 \mid 2^{p f_{p-1}(2)} - 2$$

et le nombre $p f_{p-1}(2)$ est pseudopremier. Il reste à démontrer que

$$p f_{p-1}(2) \equiv b \pmod{a}.$$

Soit $q^{\alpha} \parallel p - 1$. Comme $q^2 \mid p - 1$, on a $\alpha > 1$. Il résulte de la formule

$$f_{kl}(2) = \prod_{d \mid k} [f_l(2^d)]^{\mu\left(\frac{k}{d}\right)},\qquad \text{où}\quad (k, l) = 1,$$

que

$$(12)\qquad f_{p-1}(2) = \prod_{d \mid \frac{p-1}{q^{\alpha}}} [f_{q^{\alpha}}(2^d)]^{\mu\left(\frac{p-1}{q^{\alpha}d}\right)}.$$

Nous démontrerons que $f_{p-1}(2) \equiv 1 \pmod{a}$. D'après (12), pour le prouver, il suffira de démontrer que $f_{q^{\alpha}}(2^d) \equiv 1 \pmod{a}$. On a

$$(13)\qquad f_{q^{\alpha}}(2^d) - 1 = \frac{2^{q^{\alpha}d} - 1}{2^{q^{\alpha-1}d} - 1} - 1 = \frac{2^{q^{\alpha-1}d}\left[2^{q^{\alpha-1}d(q-1)} - 1\right]}{2^{q^{\alpha-1}d} - 1}.$$

Comme $\alpha > 1$, $q > a \geqq 2^{\varepsilon} > \varepsilon$, on a $2^{\varepsilon} \mid 2^{q} \mid 2^{q^{\alpha-1}d}$ et, comme $\varphi(a)\, a \mid q - 1$, on a

$$N = \frac{2^{\varepsilon}\left(2^{q^{\alpha-1}d\varphi(a)a} - 1\right)}{2^{q^{\alpha-1}d\varphi(a)} - 1} \,\Big|\, f_{q^{\alpha}}(2^{d}) - 1. \tag{14}$$

Or,

$$2^{q^{\alpha-1}d\varphi(a)a} - 1 = \left(2^{q^{\alpha-1}d\varphi(a)} - 1 + 1\right)^{a} - 1 \equiv a\left(2^{q^{\alpha-1}d\varphi(a)} - 1\right) \qquad [\bmod\, (2^{q^{\alpha-1}d\varphi(a)} - 1)^{2}],$$

d'où

$$\frac{N}{2^{\varepsilon}} \equiv a \qquad [\bmod\, (2^{q^{\alpha-1}d\varphi(a)} - 1)]. \tag{15}$$

Comme $2^{\varepsilon} \parallel a$, on a

$$a \mid 2^{\varepsilon}(2^{\varphi(a)} - 1) \mid 2^{\varepsilon}(2^{q^{\alpha-1}d\varphi(a)} - 1)$$

et il résulte de (15) que $a \mid N$ et, à plus forte raison, $a \mid f_{q^{\alpha}}(2^{d}) - 1$, d'où, d'après (12),

$$p f_{p-1}(2) \equiv b \qquad (\bmod\, a).$$

Donc, vu que $p \equiv b \pmod{a}$, on a

$$f_{p-1}(2) \equiv 1 \qquad (\bmod\, a)$$

et le nombre $p f_{p-1}(2)$ est de la forme $ax + b$.

Supposons maintenant que le nombre 2 est une racine primitive du nombre p. On a alors 4 *non* $\mid (p-1)/2$.

Comme $2^{\alpha-1} p_1^{\alpha_1} \ldots p_{k-1}^{\alpha_{k-1}}$ *non* $\mid p_k - 1$, en vertu du théorème de Zsigmondy tout diviseur premier du nombre $f_{(p-1)/2}(2)$ est de la forme $[(p-1)/2]\, x + 1$. Donc

$$f_{\frac{p-1}{2}}(2) \equiv 1 \qquad \left(\bmod\, \frac{p-1}{2}\right). \tag{16}$$

Or, comme $q^{2} \mid (p-1)/2$, on a

$$f_{\frac{p-1}{2}}(2) = f_{\frac{p-1}{2q}}(2^{q}) \equiv 1 \qquad (\bmod\, 2^{q})$$

et, vu que $q \geqq 3$, 4 *non* $\mid (p-1)/2$, d'après (16) on trouve

$$f_{\frac{p-1}{2}}(2) \equiv 1 \qquad (\bmod\, p-1). \tag{17}$$

Le nombre 2 étant une racine primitive du nombre p, p est un diviseur premier primitif du nombre $2^{p-1} - 1$, d'où, d'après le lemme 3, on a p *non* $\mid f_{(p-1)/2}(2)$. Donc

$$p f_{\frac{p-1}{2}}(2) \mid 2^{p-1} - 1. \tag{18}$$

Ensuite, de même façon comme dans le premier cas, nous constatons que le nombre $p f_{(p-1)/2}$ est pseudopremier de la forme $ax + b$, et notre théorème se trouve démontré.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) K. PRACHAR, *Primzahlverteilung*, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1957.

(2) K. ZSIGMONDY, *Monatsh. Math.*, 3, 1892, p. 265-284.

(*Institut Mathématique de l'Académie Polonaise des Sciences.*)

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Déformations des connexions linéaires et des métriques riemanniennes.* Note (*) de M. **M. S. Raghunathan**, présentée par M. André Lichnerowicz.

1. Toutes les variétés, champs de vecteurs, applications, etc., seront supposés indéfiniment différentiables.

Soit (W, B, $p : W \to B$) un fibré différentiable localement trivial à fibre une variété connexe M. Soit, pour tout $b \in B$, ϖ_b une connexion linéaire sur $p^{-1}(b)$. Soit Θ (resp. Π) le faisceau des germes de champs de vecteurs verticaux (resp. projetables) qui laissent invariantes les connexions des fibres (resp. induisent des isomorphismes des connexions des fibres). Soit T l'image réciproque, par l'application p, du faisceau des germes de champs de vecteurs sur B. Soit Θ_b (resp. Π_b) le faisceau des germes de champs de vecteurs sur $p^{-1}(b)$ (resp. sur W) définis le long de $p^{-1}(b)$ qui sont des restrictions à $p^{-1}(b)$ des sections de Θ (resp. Π). Θ_b est le faisceau des automorphismes infinitésimaux de ϖ_b (champs de vecteurs de Killing). On a un diagramme commutatif

$$\begin{array}{ccccccccc} o & \longrightarrow & \Theta & \xrightarrow{i} & \Pi & \xrightarrow{p} & T & \longrightarrow & o \\ & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\ o & \longrightarrow & \Theta_b & \xrightarrow{i_b} & \Pi_b & \xrightarrow{p_b} & T_b & \longrightarrow & o, \end{array} \qquad (1)$$

T_b étant le faisceau constant sur $p^{-1}(b)$ de fibre l'espace tangent à B en le point b.

Définition 1. — $p : W \to B$ s'appelle une famille de déformations des connexions linéaires sur M si (1) est un diagramme commutatif de suites exactes.

Définition 2. — Une famille $p : W \to B$ de déformations est localement triviale au point $b_0 \in B$, s'il existe un ouvert U, $b \in U$, et un homomorphisme (d'espaces fibrés) $\Phi : W \to M \times U$ qui induit pour $b \in U$ un isomorphisme de la connexion ϖ_b sur ϖ_{b_0} considérée comme définie sur $M \times (b)$.

On a des suites exactes de cohomologie associées aux lignes exactes dans (1), en particulier des homomorphismes

$$\delta : H^0(W, T) \to H^1(W, \Theta) \qquad \text{et} \qquad \delta_b : H^0(p^{-1}(b), T_b) \to H^1(p^{-1}(b), \Theta_b).$$

Proposition 1. — *Si les connexions linéaires ϖ_b sont complètes, et $\delta = o$, alors la famille $p : W \to B$ est localement triviale en chaque point.*

2. Un critère de rigidité. — On appelle *régulière* une connexion ϖ sur M pour laquelle le faisceau des automorphismes infinitésimaux est localement constant. Des exemples de connexions régulières sont celles qui sont analytiques ou localement homogènes.

A partir de maintenant, on ne considère que des connexions régulières et complètes. On a des résultats analogues aux théorèmes de la théorie de la variation des structures complexes ([2]).

Soit M une variété connexe dont le groupe fondamental Γ possède une présentation finie. On a le

THÉORÈME 1. — *Soit* $p : W \to B$ *une famille de déformations de connexions linéaires sur* M. *Si* $\delta_b = 0$ *pour chaque* $b \in B$ *et si* $\dim H^0 (p^{-1}(b), \Theta_b)$ *ne dépend pas de* b, *alors la famille est localement triviale.*

THÉORÈME 2. — *Pour* $i = 0, 1$, *la fonction* $d_i(b) = \dim H^i (p^{-1}(b), \Theta_b)$ *est une fonction semi-continue supérieurement. Si* $d_1(b)$ *est constante,* $d_0(b)$ *l'est aussi.*

La démonstration utilise l'isomorphisme bien connu

$$H^i(p^{-1}(b), \Theta_b) \approx H^i(\Gamma, V_b)$$

pour une représentation convenable V_b de Γ.

La représentation ρ associée au faisceau des germes des automorphismes infinitésimaux d'une connexion w s'obtient de la façon suivante. Soit $\tilde{M}$ le revêtement universel de M avec la connexion induite. Si G est le groupe de Lie des automorphismes de w, on a $\Gamma \subset G$. Alors ρ est la représentation adjointe de Γ dans l'algèbre de Lie $\mathfrak{g}$ de G.

THÉORÈME 3. — *Si* $H^1(\Gamma, \mathfrak{g}) = 0$, *toute famille* $p : W \to B$ *de déformations avec* $w_{b_0} = w$ *est localement triviale en* b_0.

On en déduit, en utilisant les résultats de ([4]), la

PROPOSITION 2. — *Soit* G *un groupe de Lie simplement connexe et* $\rho_t : \Gamma \to G$ *une famille différentiable (à un paramètre) d'isomorphismes d'un groupe* Γ *dans* G. *Si* $\rho_0(\Gamma)$ *est un sous-groupe discret tel que* $G/\rho_0(\Gamma)$ *soit compact, et si* $H^1(\rho_0(\Gamma), \mathfrak{g}) = 0$, *alors* $\rho_t(\Gamma)$ *et* $\rho_0(\Gamma)$ *sont conjugués dans* G *pour* t *assez petit.*

Les résultats des paragraphes 7-10 de ([5]) et la théorie des formes harmoniques à valeurs dans un faisceau localement constant ([6]) impliquent que $H^1(\rho_0(\Gamma), \mathfrak{g}) = 0$ dans le cas où G est semi-simple.

La théorie des déformations des métriques riemanniennes est complètement analogue.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

([1]) K. NOMIZU, *Ann. Math.*, 72, 1960, p. 105-120.
([2]) K. KODAIRA et D. C. SPENCER, *Ann. Math.*, 67, 1958, p. 328-466.
([3]) S. EILENBERG, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 61, 1947, p. 378-417.
([4]) A. WEIL, *Ann. Math.*, 72, 1960, p. 369-384.
([5]) A. WEIL, *Ann. Math.*, 75, 1962, p. 578-602.
([6]) C. S. SESHADRI, *J. Ind. Math. Soc.*, 21, 1957, p. 149-178.

[*Tata Institute of Fundamental Research Colaba, Bombay* 5 (*Inde.*)]

ÉLASTICITÉ. — *Sur les vibrations de respiration des cylindres minces partiellement remplis de liquide.* Note (*) de M. **Jean Leroy**, présentée par M. Robert Mazet.

Les formes propres et fréquences propres des modes de respiration de cylindres minces partiellement remplis de liquide sont déterminés à partir de la théorie générale des coques, la pression de liquide étant calculée grâce à l'équation du potentiel des fluides incompressibles. Le choix de bases de fonctions représentant les formes propres du cylindre vide permetune explicitation complète du problème et le calcul effectif des caractéristiques vibratoires. Une comparaison avec des résultats expérimentaux s'avère très encourageante.

Soit un cylindre mince d'épaisseur e, de rayon a et de longueur l, rempli de liquide jusqu'à une certaine hauteur h. Les conditions aux limites aux deux extrémités du cylindre correspondent aux conditions dites « d'articulation de l'enveloppe » ([1]) et sont les mêmes que le cylindre soit vide ou qu'il soit partiellement rempli de liquide. Il sera donc possible de représenter les formes propres du cylindre partiellement rempli de liquide par une combinaison linéaire des formes propres du cylindre vide.

Dans le cadre des hypothèses simplificatrices associées à la théorie de Love, les équations aux dérivées partielles déterminant le déplacement d'un point de la ligne neutre de l'enveloppe en présence de liquide, pourront se mettre sous la forme générale

(1) $$\mathcal{L}\vec{s} + \rho\frac{1-\sigma^2}{E}\frac{\partial^2\vec{s}}{\partial t^2} - p\vec{n}\frac{1-\sigma^2}{E.e} = 0,$$

où $\mathcal{L}$ est l'opérateur de l'élasticité des coques cylindriques.

La pression p se calcule à partir de l'équation du potentiel pour les fluides incompressibles

(2) $$\Delta\varphi = 0,$$

avec

(3) $$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{p}{\rho_L}.$$

(Le fluide pourra être considéré comme incompressible si la pulsation réduite $\omega_r = \omega a/2c$ est faible devant l'unité, c étant la célérité du son dans le liquide.)

Les conditions aux limites imposées au fluide sont, sur le fond et sur la paroi, les conditions classiques de non décollement; sur la surface libre, l'équation des vagues simplifiée par le fait que les fréquences propres du cylindre sont élevées

$$\varphi = 0 \quad \text{pour} \quad x = h.$$

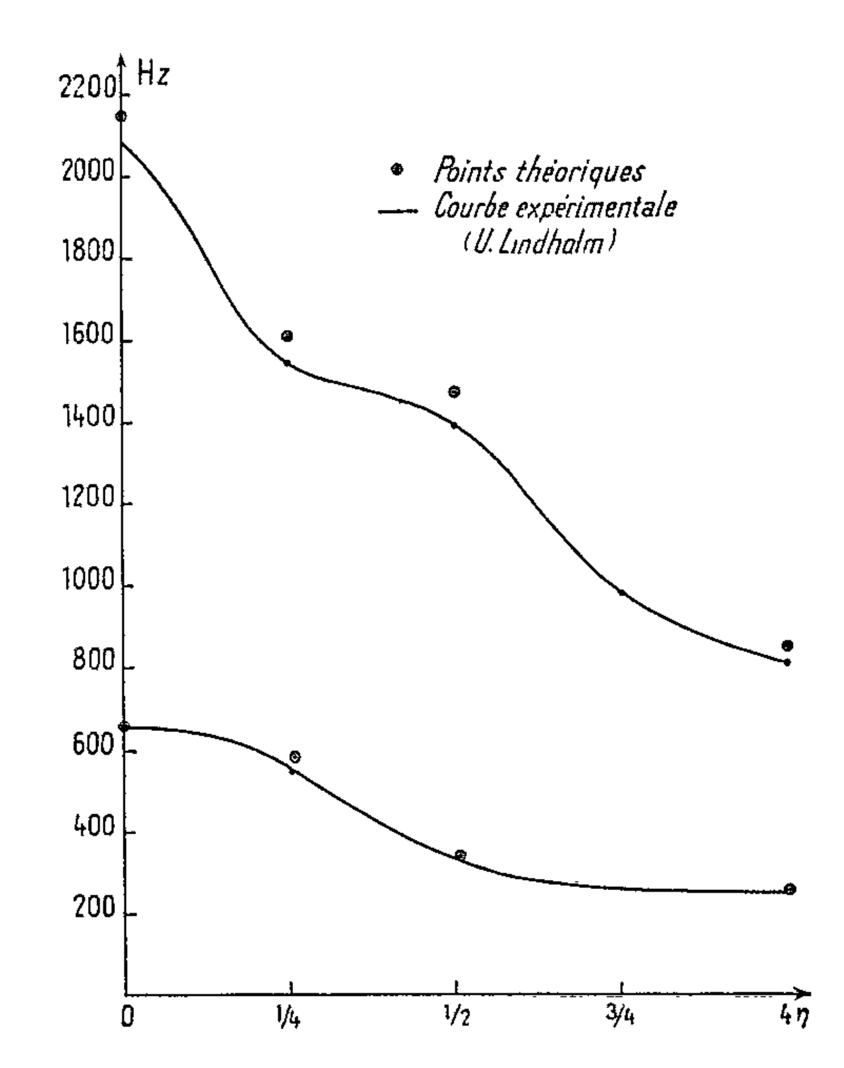
Les formes propres du cylindre partiellement rempli de liquide seront représentées par une combinaison linéaire des formes propres du cylindre vide, soit, si l'on tient compte du fait que la dégénérescence cylindrique

est maintenue en présence de liquide,

$$(4)\qquad \left\{\begin{aligned} v &= \cos n\theta \sum_m \mathrm{A}_m \cos\frac{m\pi x}{l},\\ u &= \sin n\theta \sum_m \mathrm{B}_m \sin\frac{m\pi x}{l},\\ w &= \cos n\theta \sum_m \mathrm{C}_m \sin\frac{m\pi x}{l}.\end{aligned}\right.$$

La pression associée à chacun des termes de cette combinaison linéaire est calculée à partir des équations (2) et (3) et des conditions aux limites déjà précisées. Il vient

$$(5)\qquad p_{mn}=\cos n\theta \sum_k \frac{\mathrm{C}_m \omega^2 \rho_{\mathrm{L}}}{h}\,\frac{\mathrm{I}_n(\lambda_k z)}{\lambda_k \mathrm{I}'_n(\lambda_k a)}\left[\frac{1-\cos c_{mk}h}{c_{mk}}+\frac{1-\cos d_{mk}h}{d_{mk}}\right]\cos\lambda_k x,$$



avec

$$(6)\qquad c_{mk}=\left[\frac{m}{l}+\left(k+\frac{1}{2}\right)\frac{1}{h}\right]\pi,\qquad d_{mk}=\left[\frac{m}{l}-\left(k+\frac{1}{2}\right)\frac{1}{h}\right]\pi,\qquad \lambda_k=\left(k+\frac{1}{2}\right)\frac{\pi}{h}.$$

La pression totale correspondant à la forme propre (4) est alors

$$(7)\qquad p_n=\sum_m \mathrm{C}_m p_{mn}.$$

En reportant dans l'équation (1) les expressions (4) et (7), il vient une équation matricielle aux valeurs propres d'ordre infini.

Dans tous les cas qui se présentent dans la pratique, on peut se borner à traiter le problème par la méthode des équations de Lagrange, en ne couplant entre eux que des modes de fréquences propres voisines. Pour

les modes à prédominance radiale possédant le même nombre de nœuds circonférentiels n, la composante w du déplacement s'écrira

$$w = \cos n\theta \sum_m q_m(t) \sin \frac{m\pi x}{l}. \tag{8}$$

Les fonctions $q_m(t)$ étant prises pour coordonnées généralisées, les équations de Lagrange s'écriront très facilement en introduisant les masses généralisées μ_p et les raideurs généralisées γ_p du $p^{\text{ième}}$ mode du cylindre vide. Elles auront la forme

$$\mu_p \ddot{q}_p + \gamma_p q_p + \sum_m q_m \mathrm{P}_{pmn} = 0, \tag{9}$$

avec

$$\mathrm{P}_{pmn} = \frac{\pi a \omega^2 h \rho_{\mathrm{L}}}{2} \sum_k \frac{\mathrm{I}_n(\lambda_k a)}{\lambda_k \mathrm{I}'_n(\lambda_k a)} \Delta_p \Delta_m,$$

$$\Delta_m = \frac{1 + (-1)^k \sin m\pi\eta}{\left[m\eta + \left(k + \frac{1}{2}\right)\right]\pi} + \frac{1 - (-1)^k \sin m\pi\eta}{\left[m\eta - \left(k + \frac{1}{2}\right)\right]\pi},$$

$$\eta = \frac{h}{l}.$$

L'équation (9) conduit à l'équation aux valeurs propres matricielle

$$\begin{bmatrix} \{\mu_1\omega^2 + \gamma_1 + \mathrm{P}_{1,1,n}\} & \{\mathrm{P}_{1,2,n}\} & \cdots & \{\mathrm{P}_{1,p,n}\} \\ \{\mathrm{P}_{2,1,n}\} & \{\mu_2\omega^2 + \gamma_2 + \mathrm{P}_{2,2,n}\} & \cdots & \{\mathrm{P}_{2,p,n}\} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \{\mathrm{P}_{p,1,n}\} & \{\mathrm{P}_{p,2,n}\} & \cdots & \{\mu_p\omega^2 + \gamma_p + \mathrm{P}_{p,p,n}\} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \cdots \\ q_p \end{bmatrix} = 0. \tag{10}$$

Des calculs numériques ont été effectués en fonction du remplissage et en couplant entre eux seulement deux des modes à « prédominance radiale ». Une confrontation avec des résultats expérimentaux [2] est présentée dans la figure 1. Les légères discordances qui apparaissent sont probablement imputables en grande partie aux conditions aux limites relativement mal définies imposées au cylindre expérimental.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

[1] *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 44.

[2] U. Lindholm, *J. Aerospace Sc.*, 29, 1962, p. 1052.

(*Office National d'Études et de Recherches aérospatiales, Châtillon-sous-Bagneux.*)

HYDRAULIQUE. — *Pertes de charge dans les écoulements uniformes sur fonds mobiles recouverts de dunes.* Note (*) de M. **Jean Larras**, transmise par M. Léopold Escande.

Le coefficient de rugosité des fonds mobiles recouverts de dunes ne dépend pas des dimensions des dunes ni du diamètre des matériaux du fond, et ne dépend que du rayon hydraulique de l'écoulement dans les plus larges limites de diamètre des sables naturels et dans les conditions habituelles de hauteur d'eau des écoulements en laboratoire.

1. La présence de dunes modifie la valeur des pertes de charge dans les écoulements uniformes sur fonds mobiles.

La présente Note a pour objet d'effectuer la synthèse des cinq tableaux de données numériques publiés sur ce phénomène jusqu'à ce jour :

1953 : Tsubaki, Kawasumi et Yasutomi ([1]);
1958 : Brooks ([2]);
1959 : Yanoni et Nomicos ([3]);
1960 : Simons et Richardson ([4]);
1961 : Simons et Richardson ([5]).

2. Les cinq tableaux en question donnent la vitesse moyenne d'écoulement $\overline{u}$, la hauteur d'eau moyenne h, et la vitesse étoilée dans l'axe u_x (ou la pente de la ligne d'énergie, d'où l'on peut la déduire aisément).

Le rayon hydraulique R ne figure que sur deux de ces tableaux. Mais on peut le confondre avec la hauteur d'eau h pour les trois autres, puisque l'écoulement mesurait 2, 2,44 ou 3,80 m de largeur (au lieu de 0,27 m) pour quelques décimètres de profondeur seulement ([6]).

Nous avons pu grouper ainsi 58 valeurs du rapport $\overline{u}/u_x$ en face de 58 valeurs du rayon hydraulique R, pour neuf sortes de sables siliceux s'échelonnant de 0,09 à 2,28 mm de diamètre, dans de larges gammes de hauteurs ou de cambrures des dunes et de profondeurs ou de vitesses de l'eau ([7]), avec ou sans rides parasites, avec ou sans transports en suspension.

3. La figure ci-contre montre que le rapport $\overline{u}/u_x$ entre la vitesse moyenne d'écoulement et la vitesse étoilée dans l'axe ne dépend que du rayon hydraulique R, et ne dépend pas des dimensions des dunes ni du diamètre des sables, pour des sables siliceux dans les conditions habituelles de hauteur d'eau des écoulements en laboratoire (0,06 à 0,47 m) ([8]).

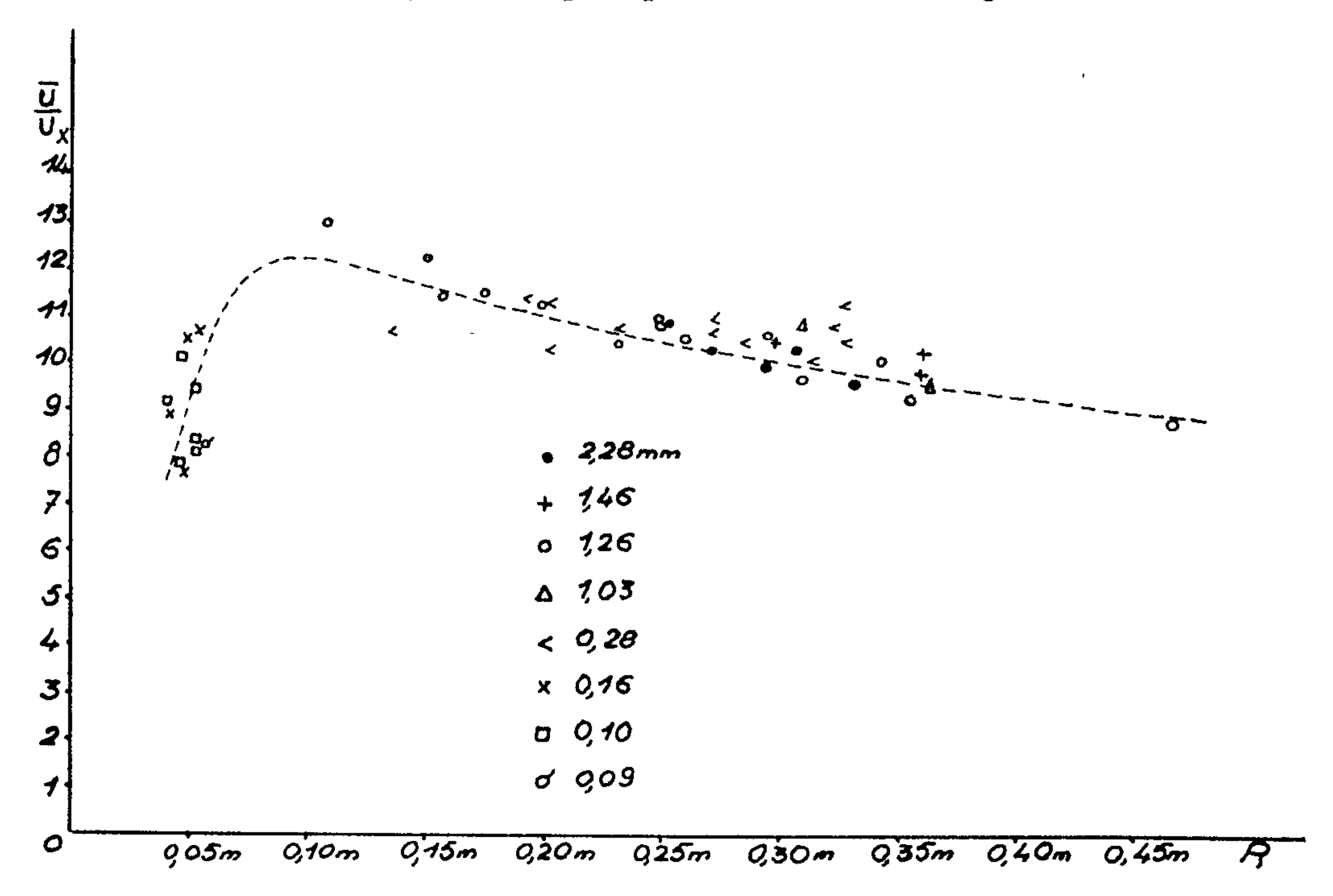
Or le rapport $\overline{u}/\overline{u_x}$ n'est autre que l'inverse de la racine carrée de la huitième partie du coefficient de rugosité du fond de Darcy-Weisbach.

On arrive donc à cette conclusion que le coefficient de rugosité des fonds mobiles recouverts de dunes ne dépend que du rayon hydraulique

de l'écoulement, et ne dépend pas des dimensions des dunes ni du diamètre des matériaux du fond, dans les plus larges limites de diamètre des sables naturels et dans les conditions habituelles de hauteur d'eau des écoulements en laboratoire.

Nous avons même lieu de supposer, d'après certains indices, que le coefficient de rugosité ne dépend pas non plus de la densité des matériaux du fond dans les conditions habituelles du laboratoire.

4. La relation que nous venons de dégager entre le coefficient de rugosité et le rayon hydraulique R n'est pas homogène. Mais on peut la rendre telle en prenant la quantité presque invariable $\nu^{2/3} g^{-1/3}$ comme unité



de longueur (en désignant le coefficient de viscosité cinématique de l'eau par ν et l'accélération de la pesanteur par g).

Et ceci pose la question de savoir si l'on peut extrapoler les résultats précédents à l'échelle plus élevée des écoulements naturels, avec dunes, en rivière.

On ne pourra l'affirmer qu'au vu d'un nombre suffisant de mesures *in situ*. Mais le rapport $\bar{u}/u_x = 8{,}2$ que Culbertson et Jordan ont relevé sur la Middle Loup River pour un rayon hydraulique de 0,66 m, dans le seul cas où l'on ait pu vérifier l'existence concomitante de dunes par des sondages aux ultrasons [9], donne à penser que l'extrapolation n'est peut-être pas impossible.

5. Rappelons, pour terminer, que la présente Note ne vaut que pour les fonds recouverts de dunes, à l'exclusion de ceux recouverts de rides [10] ou d'antidunes.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) *Reports of Research Institute for Applied Mechanics*, Kyushu University, II, n° 8, 1953.

(2) *Transactions of the American Society of Civil Engineers*, n° 2931, 1958.

(3) *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, Hydraulic Division, mai 1959.

(4) *Ibid.*, mai 1960.

(5) *Ibid.*, mai 1961.

(6) Certains résultats de Tsubaki, Kawasumi et Yasutomi sur modèle de 2 m de large ont été recoupés sans écarts appréciables sur modèle de 0,80 m.

(7) Hauteurs des dunes : 0,00.9 à 0,08.3 m; longueurs d'onde des dunes : 0,83 à 1,58 m; cambrures des dunes : 0,007 à 0,054; profondeurs moyennes : 0,06 à 0,47 m; vitesses moyennes d'écoulement : 0,25 à 1,01 m/s.

(8) La figure ne reprend toutefois pas, pour plus de clarté, les résultats de Simons et Richardson relatifs aux sables siliceux de 0,45 mm. Certains de ces résultats comportent en effet des écarts, d'origine probablement expérimentale, qui vont jusqu'à 25 % de la valeur moyenne de $\overline{u}/u_*$ telle qu'elle ressort de la figure.

(9) *Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, Hydraulic Division, mai 1960.

(10) *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2013.

ASTRONOMIE. — *Sur les limites de la précision des observations photographiques de satellites artificiels.* Note (*) de M. **Paul Muller**, présentée par M. André Couder.

Un satellite laisse sur la plaque une traînée dont il est tentant de définir un certain nombre de points par rapport au fond stellaire, à condition qu'on sache faire correspondre à chacun le temps où le satellite y est passé.

Le problème comporte des difficultés nombreuses et nouvelles, auxquelles nous avons cherché méthodiquement les solutions appropriées. Depuis notre précédente Note ([1]), nos efforts ont porté sur des points nouveaux et nous pensons approcher une limite de précision : celle des catalogues d'étoiles eux-mêmes.

Repères de temps. — Désireux de nous affranchir des obturateurs d'objectif, nous avions opté provisoirement pour une technique de décalages en déclinaison. Nous avons fait construire et mis en service, au début de 1963, un obturateur de plaque à couteau qui défile à 60 cm/s devant la plaque, entraîné par tours entiers grâce à deux chaînes Galle fermées. En position de repos, la lame s'efface dans le bas du porte-plaque. Deux contacts sont fermés au passage, près du début et de la fin de la traversée devant la plaque, de façon à déterminer l'instant de passage en chaque point du cliché par interpolation entre les deux instants enregistrés sur un chronographe. L'expérience montre que l'intervalle, voisin de 300 ms, se stabilise à 1 ms près dès le second tour; on opère par séries de 8 tours environ.

Sur la plaque, la trace du satellite est marquée de courtes interruptions (de 30 μ environ) dont le centre peut être pointé avec précision sur une machine à mesurer.

Guidage. — La pose ne dure pas plus de 2 mn. L'observateur maintient une étoile au centre d'une lunette-guide, et commande le départ pour chaque série de révolutions du couteau quand elle est pointée exactement. Entre les séries, il peut tolérer de petits écarts de guidage, d'ailleurs inévitables, à la condition qu'ils se répartissent dans les deux sens.

Mesure. — Nous disposons depuis juillet 1962 d'une machine de Zeiss à règles de référence qui fournit les coordonnées rectangulaires à 1 μ près. La réduction des clichés se fait comme nous l'avons indiqué ailleurs ([2]).

Précision obtenue. — Nous contrôlons la précision par un lissage des positions du satellite le long de la trace, au nombre de plusieurs dizaines, par une orbite osculatrice ([3]) ou un polynome d'interpolation par rapport aux temps. Nous pouvons, par ailleurs, reconnaître la part qui incombe aux pointés sur les interruptions en réduisant les étoiles seules; les résidus donnent l'erreur de rattachement d'une étoile.

Nous avons trouvé ainsi pour écarts moyens :

Sur une étoile : 0″,9 par coordonnée.

Sur le satellite : 2″ » »

A notre connaissance, cette précision n'a pas encore été atteinte ailleurs, même avec des moyens beaucoup plus puissants.

Progrès possibles. — Sachant que l'époque d'un pointé peut intervenir pour 1″ (trajet moyen du satellite en 1 ms), et le rattachement pour environ 1″ également, l'écart moyen total de 2″ laisse à la charge du pointé un peu plus de 1″, soit au foyer de notre chambre K 37 (307 mm) sensiblement 2 μ. Dans un exposé général de cette question, présenté au Symposium sur les usages géodésiques des satellites (COSPAR, Washington 1962), W. Markowitz attribuait 1″,5 à chacune des trois causes; il y a donc progrès.

Notre but est cependant d'abaisser l'erreur aux environs de 1″. Sur quoi pouvons-nous gagner encore ?

Pour les *temps*, l'obturateur paraît satisfaisant; nous remplacerons cependant les contacts mécaniques par une commande électronique. Reste à considérer le chronographe. Le modèle de Belin au 1/1000 devient insuffisant; nous étudions un chronographe imprimant au 1/10 000 de seconde, dérivé d'un appareil industriel immédiatement disponible (fréquence-mètre Férisol HA 101 B).

Les *mesures* faites sur le cliché pourraient gagner un peu à l'allongement du foyer et à l'amélioration des images stellaires. A titre d'essai, nous avons réduit un film pris au télescope de Schmidt de Meudon (longueur focale : 1 m), avec pour effet d'abaisser l'écart moyen sur les étoiles à 0″,4. En rapport avec l'étude de la chambre dite de Garchy (D = 300, F = 900), dont l'optique sera particulièrement soignée, nous projetons une chambre de 200/600, aisément réalisable, qui devrait permettre un rattachement meilleur que celui qui a été précisé ci-dessus.

Le *guidage* pose un problème difficile, chacune des positions du satellite supportant sans compensation la dérive instantanée. La chambre fixe serait plus sûre, mais il faut alors marquer des interruptions de durée nécessairement plus grandes sur les traces des étoiles, et l'on perdrait l'avantage des pointés sur images rondes. On pourrait combiner une phase fixe (pendant le passage du satellite) avec une phase de guidage, comme nous l'avons déjà tenté avec succès.

Les *catalogues d'étoiles* paraissent, en tout état de cause, imposer une limite à la précision. Les étoiles fondamentales, une fois écartées les plus brillantes qui donnent des images trop étalées, ne sont plus assez nombreuses sur un cliché. Nous prenons les étoiles de référence entre les magnitudes 6 et 8 environ, afin de nous garantir contre diverses erreurs (équation de magnitude) : dans ce domaine les positions ne sont pas toujours sûres à mieux que 0″,5, en raison notamment des mouvements propres.

Compte tenu des erreurs introduites par l'ensemble de la technique, il paraît donc difficile d'espérer mieux que 0",5 à 1". Les opérations géodésiques se feront sur des satellites distants de 1000 ou 1500 km; l'écart correspondant au sol est de l'ordre de 5 m, ce qui satisferait pleinement les géodésiens dans les cas réservés au satellites par la carence des méthodes directes.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) P. MULLER et F. BARLIER, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 2886.

(2) P. MULLER et F. BARLIER, *Bull. Astr.*, 24, 1963, p. 1.

(3) J. KOVALEVSKY et F. BARLIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1273.

(*Observatoire de Paris-Meudon.*)

RELATIVITÉ GÉNÉRALE. — *Ondes de choc et symétrie sphérique en Relativité générale.* Note (*) de M. **Achille Papapetrou**, présentée par M. Louis de Broglie.

Un champ de rayonnement à symétrie sphérique n'est possible que dans le cas des ondes longitudinales : la condition de symétrie sphérique demande non seulement que les surfaces de phase soient des sphères concentriques, mais aussi que la direction de polarisation soit radiale. Les ondes électromagnétiques étant transversales, on déduit immédiatement de la remarque précédente qu'il n'y a pas d'ondes électromagnétiques à symétrie sphérique. On peut d'ailleurs vérifier cette conclusion directement à l'aide des équations du champ électromagnétique dans le vide,

$$F^{\mu\nu}{}_{,\nu} = 0. \tag{1}$$

En recherchant les solutions de (1) à symétrie sphérique on trouve qu'elles sont nécessairement indépendantes du temps et par conséquent elles ne contiennent aucun rayonnement.

C'est un fait remarquable qu'on retrouve le même résultat en Relativité générale malgré la complexité des équations du champ gravitationnel. La démonstration directe de ce résultat est contenu dans le théorème de Birkhoff [1] : En recherchant les solutions $g_{\mu\nu}$ à symétrie sphérique des équations du champ gravitationnel dans le vide,

$$R_{\mu\nu} = 0, \tag{2}$$

on trouve qu'elles possèdent un vecteur de Killing supplémentaire. Dans le cas où le champ a la signature minkowskienne et satisfait aux conditions aux limites habituelles ce vecteur est — en dehors de la région où le champ est fort — du genre temps. Il n'y a donc essentiellement que le champ de Schwarzschild et il n'y a pas par conséquent de champs de rayonnement gravitationnel à symétrie sphérique.

Nous ne possédons pas de solutions exactes de (2) représentant des champs de rayonnement gravitationnel ayant un sens physique. C'est par la discussion des équations du champ en première approximation que Einstein [2] a démontré la transversalité des ondes gravitationnelles. La démonstration exacte de cette transversalité a été obtenue par la discussion du problème des ondes de choc gravitationnelles [3]. L'onde de choc étant un élément indispensable d'un champ de rayonnement, on voit de nouveau qu'il n'y aura pas de champs de rayonnement à symétrie sphérique.

Nous allons examiner en quelque détail la question des discontinuités dans un champ à symétrie sphérique et nous retrouverons de cette manière le résultat déjà énoncé. Dans un système de coordonnées appropriées le

champ gravitationnel à symétrie sphérique a la forme

(3) $$ds^2 = -\alpha\, dr^2 - \beta\,(d\theta^2 + \sin^2\theta\, d\varphi^2) + \gamma\, dt^2 + 2\,\delta\, dr\, dt,$$

α, β, γ et δ étant des fonctions de r et t. Nous supposerons que le champ satisfait aux équations du vide (2) dans tout l'espace, à l'exception d'une région finie de l'espace à trois dimensions contenant les sources du champ. Soit S une hypersurface caractéristique de ce champ possédant, elle aussi, la symétrie sphérique. Nous supposerons que d'un côté de S nous avons le champ de Schwarzschild et qu'il y a sur cette surface des discontinuités non éliminables de certaines dérivées, par exemple des dérivées secondes de $g_{\mu\nu}$ (4). Soulignons que l'existence de telles discontinuités est indispensable pour qu'une transition du champ de Scharzschild à un champ de rayonnement qui conserverait la symétrie sphérique soit possible.

Pour la métrique du champ de Schwarzschild nous prendrons la forme de Findelstein (5),

(4) $$\alpha = 1 + \frac{2m}{r}, \qquad \beta = r^2, \qquad \gamma = 1 - \frac{2m}{r}, \qquad \delta = \frac{2m}{r}.$$

La surface caractéristique S possédant aussi la symétrie sphérique, elle aura une équation de la forme

(5) $$z(r, t) = 0,$$

Il y a dans le champ de Schwarzschild trois types différents de surfaces caractéristiques à symétrie sphérique. Le premier type ne contient que la surface caractéristique isolée ayant pour équation

(6) $$z \equiv r - 2m = 0.$$

Le deuxième type contient les surfaces caractéristiques qui rencontrent la surface (6). Elles ont l'équation

(7) $$z \equiv r - t - \text{Cte} = 0.$$

Les surfaces du troisième type sont tangentes asymptotiquement à la surface (6). Elles ont l'équation

(8) $$z \equiv r + 4m \ln[\varepsilon(r - 2m)] + t + \text{Cte} = 0$$

avec $\varepsilon = +1$ pour les surfaces extérieures à la surface (6) et $\varepsilon = -1$ pour les surfaces intérieures.

Les discontinuités $[g_{\mu\nu,\rho\sigma}]$ des $g_{\mu\nu,\rho\sigma}$ sur l'hypersurface S sont de la forme

$$[g_{\mu\nu,\rho\sigma}] = \gamma_{\mu\nu}\, p_\rho\, p_\sigma,$$

$p_\rho = z_{,\rho}$ étant le vecteur isotrope normal à la surface S. Pour le tenseur des discontinuités $\gamma_{\mu\nu}$ on déduit des équations du champ (2) les conditions locales

(9) $$\gamma_{\mu\nu}\, p^\nu - \frac{1}{2}\gamma_{\rho\sigma}\, g^{\rho\sigma}\, p_\mu = 0.$$

A cause de la forme (3) de la métrique on aura

$$(10)\quad \gamma_{11}=A, \qquad \gamma_{22}=\frac{\gamma_{33}}{\sin^2\theta}=B, \qquad \gamma_{44}=\Gamma, \qquad \gamma_{14}=\Delta, \qquad \text{les autres } \gamma_{\mu\nu}=0,$$

A, B, Γ et Δ étant des fonctions déterminées sur la surface S.

Dans le cas de la surface caractéristique déterminée par l'équation (6), on a

$$(11)\qquad p_\mu=(1, 0, 0, 0), \qquad p^\mu(0, 0, 0, 1).$$

En tenant compte de (4) on trouve pour ce cas :

$$(12)\qquad \gamma_{\rho\sigma}g^{\rho\sigma}=-\frac{2B}{r^2}+2\Gamma+2\Delta$$

et les conditions (9) nous donnent

$$(12\,a)\qquad B=\Gamma=0.$$

On vérifie immédiatement qu'on peut écrire ce $\gamma_{\mu\nu}$ sous la forme

$$(13)\qquad \gamma_{\mu\nu}=p_\mu a_\nu+p_\nu a_\mu,$$

avec $a_1=-A/2$, $a_2=a_3=0$ et $a_4=\Delta$. Mais la forme (13) est la condition nécessaire et suffisante pour que les discontinuités soient éliminables par une transformation de coordonnées : il n'y a pas de discontinuités non éliminables sur la surface caractéristique (6).

On vérifie sans difficulté que cette conclusion est valable aussi pour les surfaces caractéristiques des deux autres types et l'on voit immédiatement que la situation ne change pas si l'on considére des discontinuités des dérivées d'un autre ordre quelconque. Soulignons que ce résultat a été déduit de l'hypothèse que la symétrie sphérique existe aussi de l'autre côté de la surface caractéristique. Sa signification physique est donc que quand on a des discontinuités non éliminables, c'est-à-dire une onde de choc véritable, sur une surface caractéristique à symétrie sphérique du champ de Schwarzschild, la symétrie sphérique sera nécessairement détruite sur l'autre côté de la surface : il n'y a pas de champs de rayonnement à symétrie sphérique en Relativité générale.

Il est à souligner que cette conclusion, ainsi que le théorème de Birkhoff, est liée essentiellement à l'hypothèse que l'élément linéaire est de la forme (3). On arrive nécessairement à cette forme quand on demande que les isométries décrivant la symétrie sphérique soient valables globalement, c'est-à-dire quand on demande que les trajectoires des vecteurs de Killing correspondant à cette symétrie soient effectivement fermées. Il est possible qu'il y ait des formes du tenseur métrique plus générales dans le cas où l'on ne demanderait l'existence de ces isométries que localement; le théorème de Birkhoff ne serait pas valable dans ce cas. Mais il est évident que de tels champs généralisés ne seraient pas des champs à symétrie sphérique au point de vue physique.

(*) Séance du 30 septembre 1963.

(1) *Voir* R. C. TOLMAN, *Relativity, thermodynamics and cosmology*, Oxford University Press, 1934, p. 252.

(2) A. EINSTEIN, *Berliner Berichte*, 1918, p. 154.

(3) F. K. STELLMACHER, *Math. Ann.*, 115, 1938, p. 740.

(4) Quand les équations du champ (2) sont satisfaites, les discontinuités existant sur une surface non caractéristique sont toujours éliminables par une transformation de coordonnées; *voir* F. K. STELLMACHER, *loc. cit.*

(5) D. FINKELSTEIN, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 965.

PHYSIQUE DES PLASMAS. — *Étude expérimentale de la coupure dans la propagation dans un milieu ionisé le long du champ magnétique d'une onde polarisée à droite.* Note (*) de MM. **Térenzio Consoli, Georges Ichtchenko, François Parlange** et Mlle **Micheline Weill**, transmise par M. Francis Perrin.

On décrit une expérience permettant d'observer la coupure d'une onde circulaire droite.
Les résultats expérimentaux sont comparés à un résultat théorique supposant une fréquence de collisions élevée.

1. Dispositif. — 1.1. Le champ magnétique est produit par des bobines accolées formant un solénoïde sans fer dans lequel un courant continu de 1600 A permet de créer un champ magnétique pouvant atteindre 13 kgauss.

1.2. Dans ce champ est placée la source de plasma, une PIG à cathodes chaudes qui travaille en régime pulsé. La pression des neutres dans la source peut varier entre 10^{-4} et 5.10^{-3} torr. Pour des courants crête entre 2 et 200 A, nous obtenons des densités électroniques sur l'axe de la décharge comprises entre 5.10^{11} et 5.10^{13} e/cm^3. L'impulsion a une durée de 200 μs.

Après 250 μs commence la phase de recombinaison : la variation de la densité sur l'axe est sensiblement exponentielle en fonction du temps, mais la constante de temps de décroissance est fonction de la pression des neutres et du champ magnétique.

Un interféromètre transversal sur la fréquence 15 500 Mc/s permet de suivre cette décroissance.

1.3. *Dispositif U. H. F.* — L'onde émise se propageant le long du champ magnétique est polarisée linéairement. On adapte le cornet émetteur dont l'impédance varie avec les caractéristiques du plasma, à l'aide de l'adaptateur E/H en vérifiant que la puissance réfléchie est nulle.

Le récepteur n'est sensible qu'à une onde polarisée à droite par rapport au champ magnétique.

2. Méthode expérimentale. — En photographiant un grand nombre d'impulsions sur la même image, nous obtenons, sur l'axe horizontal, un segment lumineux correspondant à la durée moyenne de la coupure (définie comme une atténuation supérieure à 20 dB) (*fig.* 1). Cette mesure est répétée pour diverses valeurs du champ magnétique (ou de $Y = \omega_c/\omega$).

Nous enregistrons simultanément l'interférence transversale, ce qui nous permet de déduire la variation de la densité ou de $X = \omega_p^2/\omega^2$ en fonction du temps à B constant.

L'évolution de la densité se présente en coordonnées semi-logarithmiques comme une suite de trois à quatre points sensiblement alignés. Nous pouvons extrapoler cette variation de densité et tracer ainsi une courbe, d'ailleurs différente, pour chaque valeur choisie du champ magnétique.

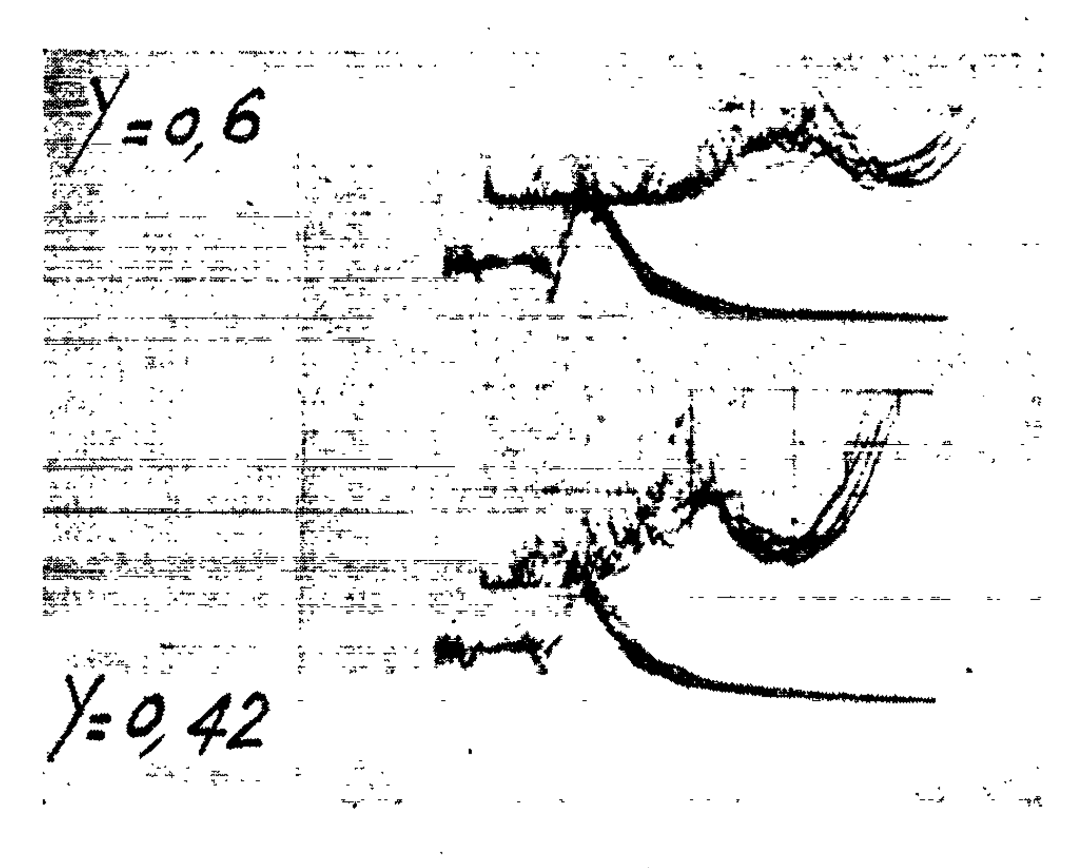


Fig. 1.

Il est facile de déduire de ces oscillogrammes et des courbes $x(t)$ tracées à partir de l'interférométrie, les valeurs de x pour lesquelles l'onde recommence à se propager. Nous portons ces valeurs sur un diagramme x, y.

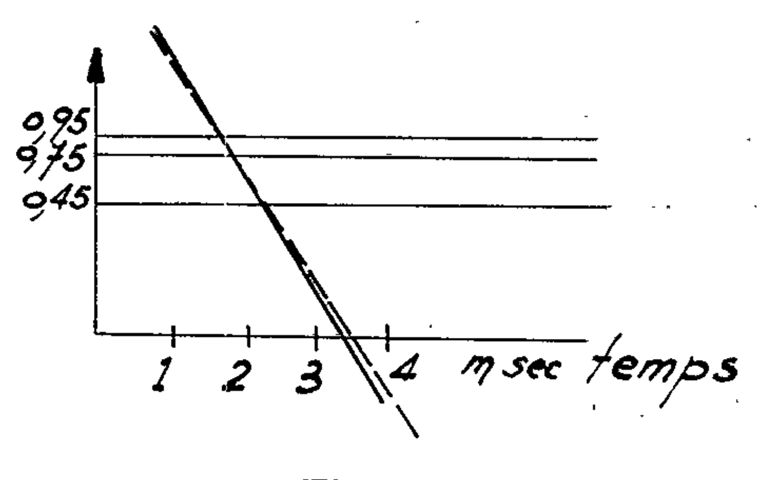


Fig. 2.

3. Explication des résultats. — Si nous tenons compte des collisions, nous avons la formule

$$n = \left(1 - \frac{X}{1 - Y - jZ} \right)^{\frac{1}{2}}$$

où n, indice complexe; $Z = \nu/\omega$; ν, fréquence de collision.

Une tabulation de cette formule [1] nous a permis de déduire pour $z = 10^{-2}$ le tracé en pointillé de la figure 2. La courbe expérimentale en trait plein présente cependant, au dessus de $y = 1$, un effet « d'élargis-

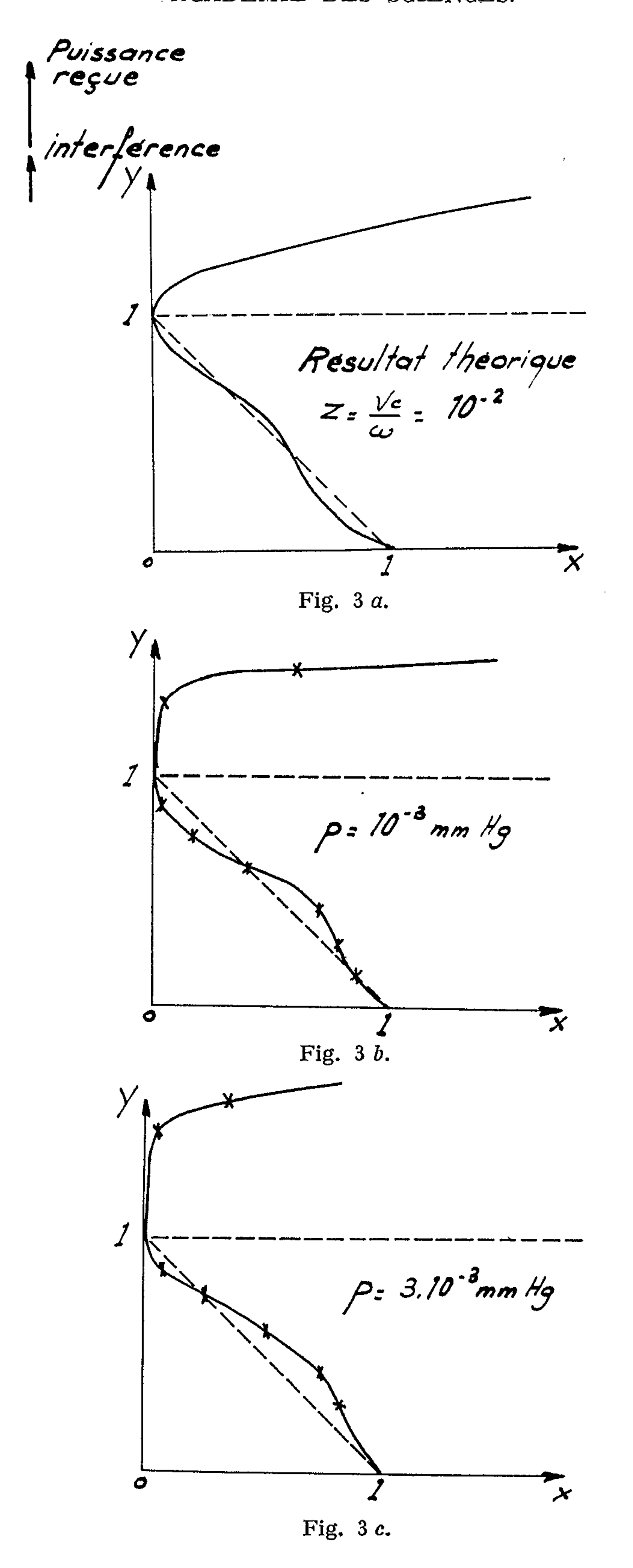


Fig. 3 *a*.

Fig. 3 *b*.

Fig. 3 *c*.

sement » de la résonance plus accentué que celui qu'on doit attendre d'une telle fréquence de collisions. Une théorie qui tienne compte de l'effet thermique est nécessaire pour expliquer cet effet. Cette théorie sera publiée prochainement.

D'autre part, nous observons un déplacement du centre de la résonance vers les champs magnétiques forts.

(*) Séance du 9 septembre 1963.

(1) T. CONSOLI, *Courbes des indices de phase et de groupe d'ondes électromagnétiques se propageant dans un milieu ionisé*, Rapport C. E. A. n° 2.121.

(2) T. CONSOLI, G. ICHTCHENKO, D. LEPECHINSKY, F. PARLANGE et M. WEILL, *VIe Conférence sur les phénomènes d'ionisation dans les gaz*, Paris, 1963, n° VI-43.

OPTIQUE. — *Modulation de l'état de polarisation de la lumière par une lame isotrope inclinée tournante; application à la mesure photoélectrique de l'effet Maxwell.* Note (*) de MM. **Joseph Leray** et **Philippe Gramain**, présentée par M. Jean Lecomte.

On décrit un dispositif très simple, permettant de modifier de façon périodique l'état de polarisation de la lumière dans un analyseur photoélectrique; ce dispositif comporte une lame à faces parallèles, isotrope, inclinée, tournant à vitesse constante autour du rayon incident.

1. On sait qu'une lame à faces parallèles transparente, homogène et isotrope, modifie, en général, l'état de polarisation de la lumière, qui la traverse sous une incidence oblique.

Lorsque le rayon incident est linéairement polarisé dans une direction α par rapport au plan d'incidence sur la lame, la vibration transmise sans réflexion reste rectiligne, et l'azimut α' peut être calculé au moyen des formules de Fresnel :

$$\operatorname{tg}\alpha' = k'^2 \operatorname{tg}\alpha, \qquad \text{avec} \quad k' = \cos(i - r).$$

Le vecteur lumineux a donc tourné d'un angle $\theta = \alpha - \alpha'$ donné par

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{(1 - k'^2)\operatorname{tg}\alpha}{1 + k'^2 \operatorname{tg}^2\alpha}.$$

Si le plan d'incidence tourne avec une vitesse angulaire constante, $\alpha = \omega t$, la vibration transmise balaye un angle $\theta_m = \operatorname{arctg}[(1 - k'^2)/2k']$, de part et d'autre de la direction de la vibration incidente. En outre, le coefficient de transmission dépend de α; il est aisé de montrer que l'extrémité du vecteur lumineux parcourt un arc d'ellipse, dont les axes sont dans le rapport k'^2. Une lame isotrope tournante présente donc une certaine analogie avec une bobine de Faraday alimentée en courant alternatif ([1]).

2. Un tel dispositif peut servir de modulateur dans un analyseur photoélectrique, destiné à mesurer des biréfringences et des pouvoirs rotatoires. Par exemple, introduisons entre nicols croisés : un milieu biréfringent (β, azimut de l'axe lent; δ, angle de phase), un quart d'onde à l'extinction, une lame isotrope inclinée tournante (α, azimut du plan d'incidence), les diverses orientations étant comptées à partir de la direction de la vibration incidente.

Pour calculer la transmission τ de ce système, il est commode d'utiliser la méthode matricielle; nous associons à la lame tournante la matrice

$$T(\alpha) = \frac{1}{2} l^2 \begin{vmatrix} k^4 + 1 & (k^4 - 1)\cos 2\alpha & (k^4 - 1)\sin 2\alpha & 0 \\ (k^4 - 1)\cos 2\alpha & \frac{1}{2}(k^2+1)^2 + \frac{1}{2}(k^2-1)^2\cos 4\alpha & \frac{1}{2}(k^2-1)^2 \sin 4\alpha & 0 \\ (k^4 - 1)\sin 2\alpha & \frac{1}{2}(k^2-1)^2 \sin 4\alpha & \frac{1}{2}(k^2+1)^2 - \frac{1}{2}(k^2-1)^2\cos 4\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2k^2 \end{vmatrix}$$

où

$$l = \frac{\sin 2i \sin 2r}{\sin^2(i+r)}; \qquad k^{-1} = \cos(i-r).$$

Dans ces conditions, on a

$$\begin{aligned}\frac{4}{l^2}\tau = {} & k^4 + 1 - \frac{1}{2}(k^2+1)^2(\cos^2 2\beta + \sin^2 2\beta \cos\delta) \\ & - \frac{1}{2}(k^2-1)^2[(\cos^2 2\beta + \sin^2 2\beta\cos\delta)\cos 4\alpha + \sin\delta \sin 2\beta \sin 4\alpha)] \\ & \underline{+ (k^4-1)[\sin\delta\sin 2\alpha - (1-\cos\delta)\sin 2\beta\cos 2\alpha]\sin 2\beta}.\end{aligned}$$

Le photomultiplicateur fournit un courant, qui est une somme de termes à diverses fréquences. Séparons le signal utile (souligné) au moyen d'un amplificateur sélectif accordé sur la fréquence double de celle de la lame tournante, et appliquons-le à un indicateur de zéro : on voit qu'il est possible de déterminer la position des lignes neutres du milieu étudié, c'est-à-dire l'orientation des nicols, pour laquelle le signal s'annule ($\beta = 0$). Au voisinage de l'extinction, $\sin 2\beta \simeq 2\beta$: l'amplitude est proportionnelle à l'erreur de pointé.

En supposant que la sensibilité reste limitée par les fluctuations du courant de la photocellule, le rapport signal/bruit a la valeur

$$\frac{S}{B} = (2+\sqrt{2})^{-\frac{1}{2}}\left(\frac{\Phi_0}{e\,\Delta f\,\overline{E}_\lambda}\right)^{\frac{1}{2}} l(k^2+1)\beta\delta.$$

Φ_0 étant le flux lumineux issu du polariseur, $\overline{E}_\lambda$ la sensibilité spectrale de la photocathode, Δf la bande passante du dispositif de mesure.

Le même montage permet de mesurer l'angle de phase δ; il suffit pour cela, d'orienter le milieu à $\beta = \pi/4$. La transmission τ' devient alors

$$\begin{aligned}\frac{4}{l^2}\tau' = {} & k^4 + 1 - \frac{1}{2}(k^2+1)^2\cos(\delta - 2\varphi) \\ & + \left[k^2\cos(\delta - 2\varphi) - \frac{1}{2}(k^4-1)\cos(\delta+2\varphi)\right]\cos 4\alpha - \frac{1}{2}(k^2-1)^2\sin(\delta+2\varphi)\sin 4\alpha \\ & \underline{+ 2(k^4-1)\sin\left[\frac{\delta-2\varphi}{2}\right]\sin\left[2\alpha - \frac{\delta+2\varphi}{2}\right]}.\end{aligned}$$

Le terme en 2α s'annule pour une rotation φ de l'analyseur, ce qui fournit l'angle cherché $\delta = 2\varphi$; son amplitude, ici aussi, est proportionnelle à $\delta - 2\varphi$ au voisinage du pointé correct.

3. Les rayons secondaires, transmis par la lame après $2p$ réflexions internes, sont dans un état de polarisation différent de celui du rayon principal. La matrice $T_{2p}(\alpha)$ correspondante se déduit de $T(\alpha)$ en multipliant l^2 par σ^{4p} et k^2 par $\varkappa^{2p}$, avec

$$\sigma = \frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}; \qquad \varkappa = \frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)};$$

l'intensité décroît d'ailleurs rapidement, lorsque p augmente. Il est clair que l'introduction des nouveaux coefficients ne modifie en rien les conclusions précédentes en ce qui concerne la détection linéaire de β et δ. En particulier, sous l'incidence brewstérienne, $\varkappa = 0$: la matrice $T_{2p}(\alpha)$ se réduit à celle d'un polariseur (à un coefficient près). On peut donc moduler le faisceau avec un polariseur tournant; dans ce cas, les expressions de la transmission et de la sensibilité se déduiraient des formules ci-dessus en posant $l = 1$, $k = 0$.

4. En pratique, la lame sera placée sur un petit moteur synchrone à axe creux ([2]); son inclinaison i permettra de régler la profondeur de modulation. Nous avons obtenu de bons résultats avec une lamelle couvre-objet.

Les phénomènes, que nous avons décrits, sont indépendants de l'épaisseur de la lame. On pourra donc réduire la translation du faisceau transmis, en choisissant une lame suffisamment mince; au besoin, on pourra supprimer le déplacement du rayon principal en disposant deux lames identiques, symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan normal à la direction du faisceau incident.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

([1]) H. Wayland et J. Badoz, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 688.

([2]) J. Leray et G. Scheibling, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 349; J. Leray, G. Scheibling et Ph. Gramain, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

(*Faculté des Sciences de Strasbourg, C. S. U. de Metz et Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg.*)

SPECTROSCOPIE ATOMIQUE. — *Déplacement des raies 7 800 et 7 948 Å du rubidium par l'hydrogène et le deutérium. Influence de la température.* Note (*) de M. **Raoul Granier** et Mme **Janine Granier**, présentée par M. Jean Lecomte.

On donne les résultats de mesures faites entre 475 et 825°K qui mettent en évidence un effet de température, à densité constante, sur le déplacement du doublet $^2P_{1/2}$ $^2P_{3/2}$ du rubidium. La confrontation des résultats avec la théorie quantique de Schuller, faisant intervenir un potentiel répulsif de type exponentiel, montre l'importance du rôle de ce potentiel dans les effets considérés.

L'étude expérimentale de l'influence, en spectroscopie d'absorption, de la température sur le déplacement et l'élargissement de raies de résonance par un gaz étranger sous pression, a été abordée par quelques physiciens [(1) à (6)] qui, suivant les couples d'atomes considérés, observent, soit un faible effet, soit aucun effet. A l'exception de Hull (4), ils concluent au désaccord entre les résultats expérimentaux et les prévisions de la théorie des chocs, qui doit pourtant s'appliquer dans le domaine des faibles pressions où ils ont travaillé. Nous pensons que ce désaccord vient de ce que les résultats de la théorie de Weisskopf (7)-Lindholm (8), utilisée par les auteurs, sont obtenus en introduisant dans le potentiel d'interaction le seul terme attractif

$$V_{att} = -\frac{\beta}{r^6}.$$

Nous nous proposons de montrer que — au moins dans le cas étudié ici — l'accord entre la théorie et les résultats expérimentaux devient satisfaisant si l'on tient compte, selon la théorie de Schuller (9), du terme répulsif du potentiel d'interaction pour lequel nous adopterons la forme exponentielle qu'il a proposée

$$V_{rep} = A\,(r-\sigma)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{r-\sigma}{L}\right),$$

où r est la distance intermoléculaire, σ la somme des rayons réels des molécules actives et perturbatrices, A et L représentent des paramètres du potentiel dont l'un : A dépend de l'état, excité ou non, de l'atome actif; l'autre, L, demeurant invariant.

Comme nous l'avons indiqué dans une Note précédente (10), portant sur l'influence de la masse du perturbateur, on doit adopter — au moins lorsque le perturbateur est léger — les expressions quantiques données par cet auteur, soit pour le terme répulsif du déplacement :

$$D_{rep} = 6\pi^{\frac{1}{2}} n\,(\pi\sigma^2)\,\frac{\gamma L^2}{\hbar^2}\, mk\mathrm{T} \exp\left[-18\pi^3\left(\frac{\gamma L^2}{\hbar^2}\right)^2 m^3 k\mathrm{T}\right],$$

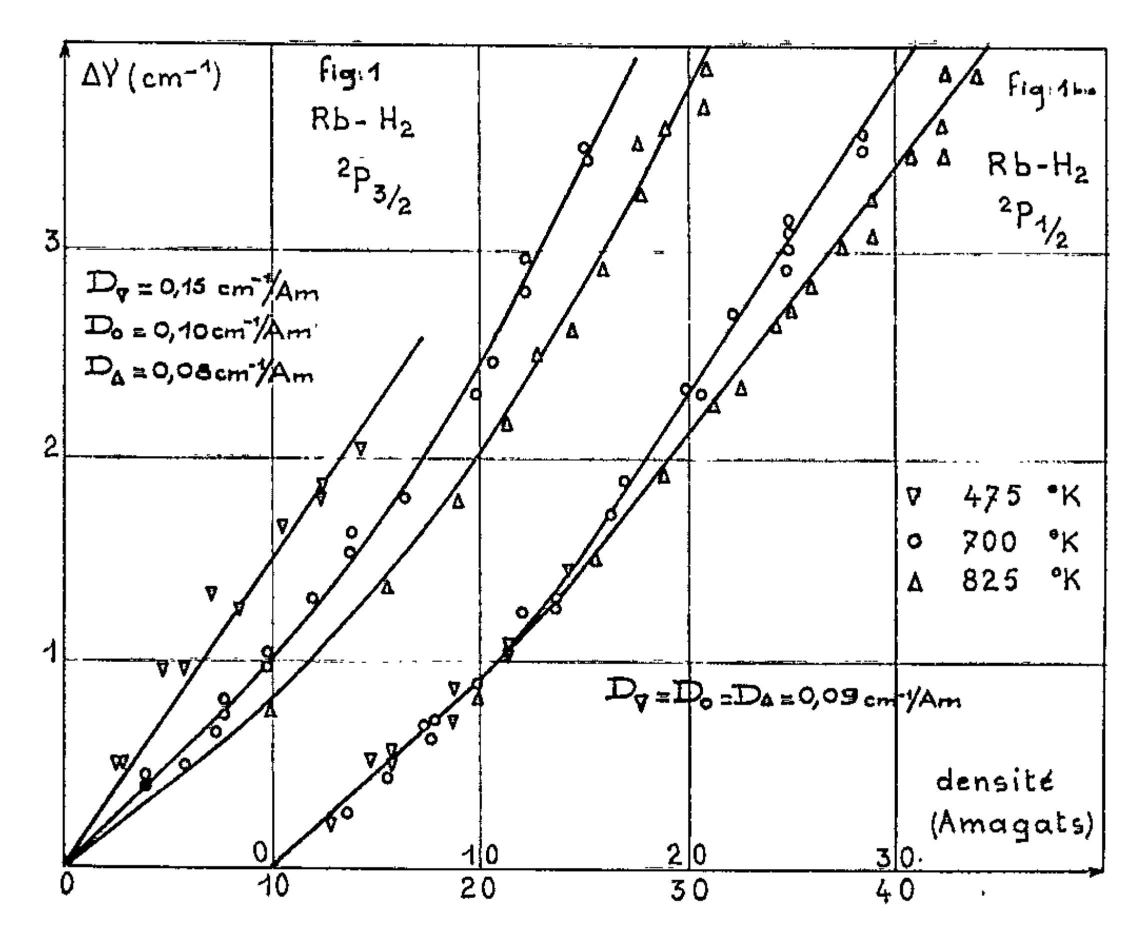
où n est la densité numérique des molécules perturbatrices, m la masse

réduite du couple, $\gamma = \Delta A L^{1/2}/h$, ΔA représentant la variation de A entre l'état de base et l'état excité.

Toujours d'après Schuller ([9]), le terme attractif — calculé en tenant compte du rayon réel des atomes — prend deux formes nettement différentes suivant la valeur du rapport σ/ρ_0, où ρ_0 représente le rayon optique défini par

$$\rho_0 = \left(\frac{3\pi^2}{4}\right)^{\frac{1}{5}} b^{\frac{1}{5}} \bar{v}^{-\frac{1}{5}},$$

où $\bar{v} = (8\,k\,T/\pi m)^{1/2}$, b étant défini par la relation $\Delta V = -hb/r^6$, qui exprime la variation du potentiel attractif d'interaction entre l'état de base et l'état excité.



Ainsi pour $\sigma/\rho_0 > 1$:

$$D_{\text{attr}} = -1{,}57\,n\,(\pi\sigma^2)\,\frac{b}{\sigma^5},$$

expression indépendante de la température, tandis que pour $\sigma/\rho_0 < 1$,

$$D_{\text{attr}} = -0{,}96\left(\frac{8k}{\pi}\right)^{\frac{3}{10}} n\, b^{\frac{2}{5}} m^{-\frac{3}{10}}\, T^{\frac{3}{10}}\left[1 + f\left(\frac{\sigma}{\rho_0}\right)\right],$$

où $f(\sigma/\rho_0)$ est une fonction connue.

On voit, dès à présent, qu'un potentiel purement attractif ne peut convenir, car le déplacement devrait être, soit indépendant de T, soit proportionnel à $T^{3/10}$. Or les courbes expérimentales de la figure 1 montrent que ce déplacement diminue lorsque la température augmente ([11]).

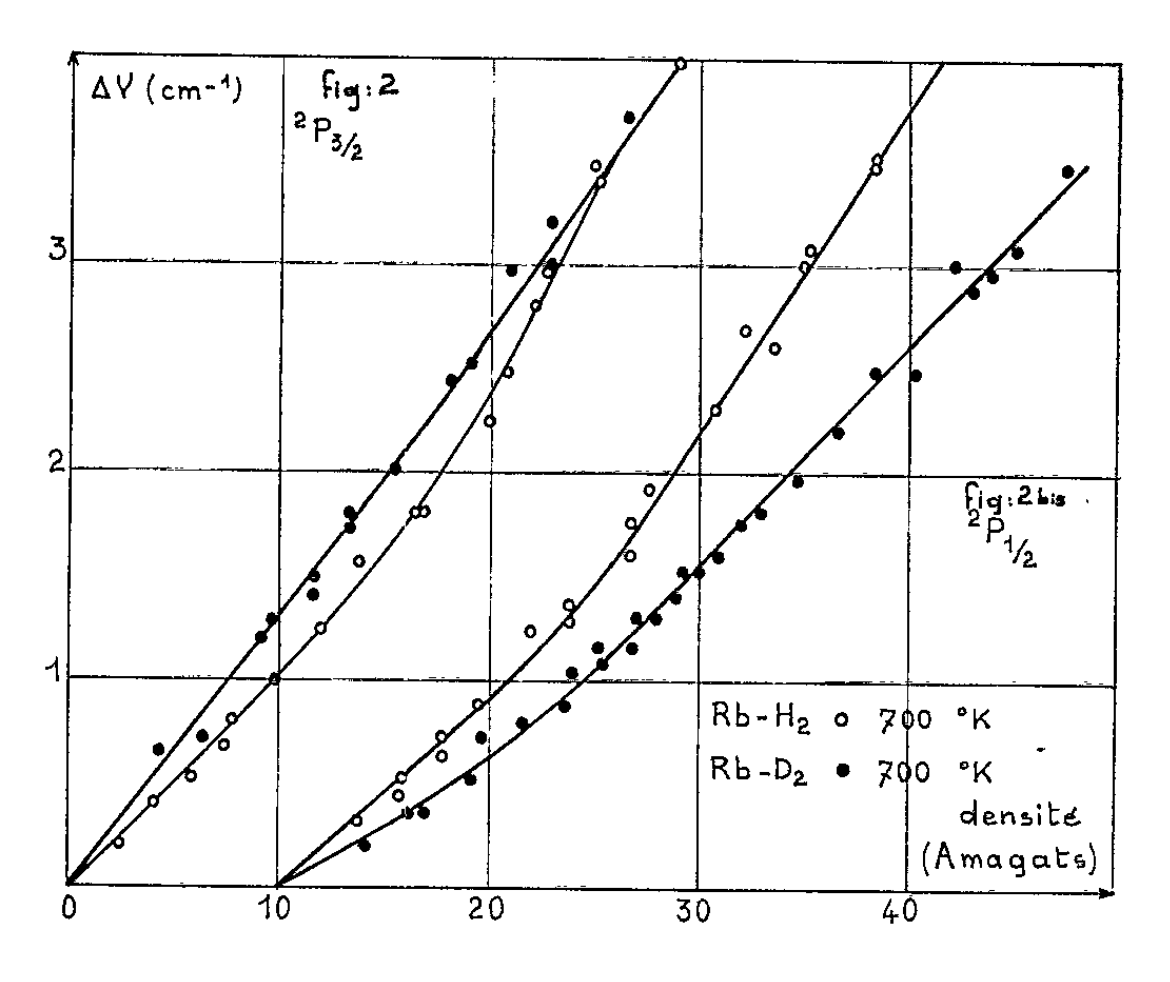
Nous allons montrer que l'effet observé s'interprète correctement si le déplacement attractif est indépendant de T, et si l'on tient compte du déplacement répulsif quantique.

Posons $\gamma L^2/h^2 = a$, l'expression du déplacement effectif peut se mettre sous la forme

$$(1) \qquad D = -\eta n b + \zeta n m T a \exp(-\mu m^3 T a^2).$$

Les deux inconnues sont les paramètres a et b des potentiels. Nous les déterminons en mesurant les déplacements produits par deux isotopes : l'hydrogène et le deutérium, car il est, dans ce cas, évident que les potentiels sont les mêmes.

Nous avons effectué ces mesures sur les raies de résonance du rubidium : les courbes des figures 2 et 2 *bis* représentent les déplacements respectifs



des composantes $^2P_{3/2}$ et $^2P_{1/2}$ à la température de 700°K. On voit qu'aux faibles densitées :

$$D_{\frac{3}{2}}(H_2) = 0{,}10\,\text{cm}^{-1}/\text{Am}, \qquad D_{\frac{1}{2}}(H_2) = 0{,}09\,\text{cm}^{-1}/\text{Am};$$

$$D_{\frac{3}{2}}(D_2) = 0{,}13\,\text{cm}^{-1}/\text{Am}, \qquad D_{\frac{1}{2}}(D_2) = 0{,}06\,\text{cm}^{-1}/\text{Am},$$

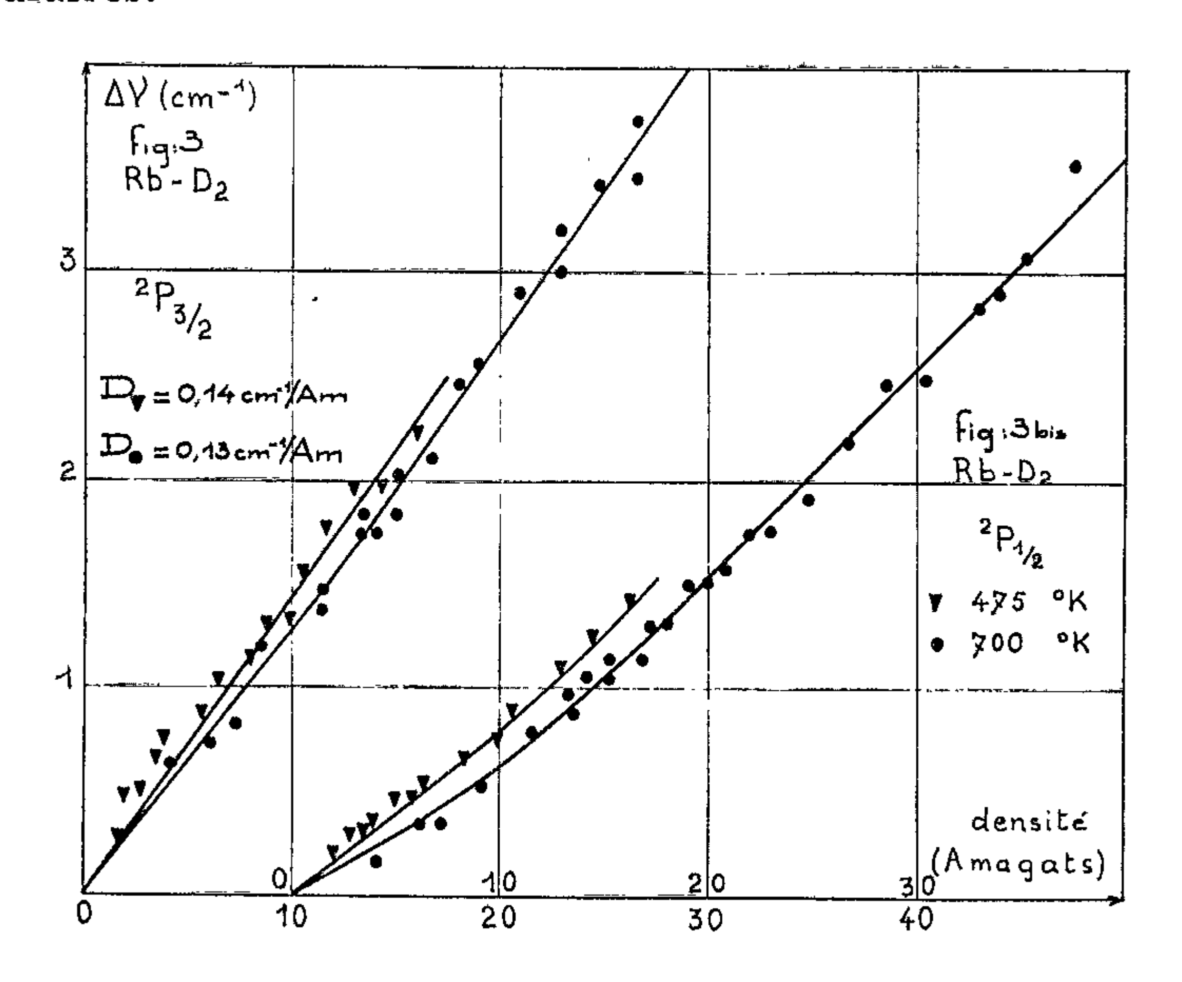
l'erreur sur ces valeurs n'excédant pas 0,01 cm^{-1}/Am.

On en déduit a et b, mais, pour a, deux valeurs sont mathématiquement possibles. Physiquement, seule, l'une d'elles, doit être retenue. On calcule alors, à partir de la relation (1), la valeur théorique du déplacement à une autre température, et on la compare à la valeur expérimentale. Il est significatif de constater que, avec

$$a_{\frac{3}{2}} = 0{,}85 \cdot 10^{40}, \qquad b_{\frac{3}{2}} = 10^{-32}\,\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}, \qquad a_{\frac{1}{2}} = 0{,}10 \cdot 10^{40}, \qquad b_{\frac{1}{2}} = 0{,}37 \cdot 10^{-32}\,\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1},$$

l'accord entre ces valeurs est excellent. En effet, les résultats du calcul ne diffèrent pas de plus de 0,01 cm^{-1}/Am des valeurs expérimentales indi-

quées sur les figures 1 et 3. Ajoutons que, si l'on avait adopté un terme attractif en $T^{3/10}$, les valeurs théoriques obtenues auraient été nettement incompatibles avec les résultats expérimentaux. En admettant la validité de la relation (1) de Schuller, on voit que l'étude des perturbations des raies spectrales permet de tirer des conséquences assez précises sur les potentiels intermoléculaires.



(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) W. Orthman, *Ann. Phys.*, 78, 1925, p. 609.

(2) H. Harodniczy et A. Jablonski, *Nature*, 144, 1939, p. 594.

(3) G. Gorodnichus, *Izvest. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 18, 1954, p. 255.

(4) G. Hull, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 572.

(5) T. Skalinski, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 8, 1960, p. 119.

(6) T. Skalinski, J. Rogaczewski et M. I. Kapuscinska, *Bull. Acad. Pol. Sc.*, 8, 1960, p. 265.

(7) V. Weisskopf, *Z. Phys.*, 75, 1932, p. 287.

(8) E. Lindholm, *Thèse*, Uppsala, 1942.

(9) F. Schuller, *Thèse*, Paris (*J. Recherches C. N. R. S.*, 1962, 61, p. 281).

(10) R. Granier, Mme J. Granier et E. de Croutte, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 3622.

(11) Nos résultats sur H_2, à 475°K, sont en accord avec ceux de J. Robin (12) qui cependant ne précise pas la température.

(12) J. Robin et Mme S. Robin-Kandare, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1715.

(*Laboratoire des Hautes Pressions du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

EFFET RAMAN. — *Mesure de l'intensité de raies Raman par intégration électromécanique.* Note (*) de MM. **Michel Migeon** et **Michel Delhaye**, présentée par M. Jean Lecomte.

L'exploration d'un spectre Raman, grâce à un spectromètre photoélectrique, engendre une tension E(*t*) continue, variable. On peut enregistrer ce signal en fonction du temps, grâce à un potentiomètre enregistreur. L'intensité apparente des raies se trouve définie, sur les diagrammes, de deux façons :

Intensité de crête (*fig.* 1; hauteurs SI, S'I');

Intensité intégrée (surfaces ASAB, A'S'B'A').

La mesure de l'intensité de crête est graphiquement très simple, mais on constate que le résultat se trouve très affecté par les variations de paramètres optiques (largeur des fentes, largeur des raies, etc.).

L'intégration rend la mesure beaucoup moins sensible à ces paramètres ([1]), et améliore le rapport signal/bruit. La difficulté réside dans le choix des limites A et B, A' et B' (*fig.* 1), qu'il n'est pas possible de fixer en cours d'enregistrement, mais qu'on doit apprécier au mieux sur un spectre complet. D'autre part, la ligne de base du spectre n'est jamais une droite, en raison du fond continu et du pied de la raie Rayleigh, intensifiée par des diffusions parasites. Ces difficultés interdisent l'emploi d'intégrateurs à affichage numérique. Il nous a paru plus commode de réaliser les enregistrements simultanés du spectre et de sa courbe intégrale.

Description de l'intégrateur enregistreur. — La cellule d'intégration est constituée par un moteur « Birotax » (Établissements Brion-Leroux) à aimant fixe et à rotor de faible inertie, dont la vitesse est proportionnelle à la tension appliquée. Ce moteur entraîne, par l'intermédiaire d'un réducteur, un chariot porte-plume, qui roule, avec le moins de frottement possible, le long de deux barres horizontales. Un système de contacts et de relais permet d'inverser automatiquement le sens de rotation du moteur, lorsque le chariot porte-plume arrive en fin de course. Les déroulements des papiers de l'intégrateur enregistreur et du potentiomètre enregistreur sont synchrones. Deux électroplumes à commande unique, placées l'une sur l'intégrateur, l'autre sur le potentiomètre enregistreur, permettent d'établir la coïncidence des diagrammes.

Alimentation du moteur d'intégration. — Le signal, issu du spectromètre photoélectrique, correspond à une tension de l'ordre de 1 V. qui est appliquée, à travers un filtre RC, aux bornes d'un potentiomètre enregistreur Philips PR 2210.

Le moteur d'intégration doit être alimenté par une tension maximale de 75 V, proportionnelle à E (*t*). Le plus simple est de faire jouer au potentiomètre Philips le rôle d'amplificateur à courant continu.

A cet effet, on utilise le potentiomètre destiné à la régulation, parallèle au potentiomètre de mesure. Deux curseurs peuvent se déplacer au long de ce potentiomètre : un curseur mécaniquement solidaire du chariot de mesure, un curseur relié à un index rouge déplaçable à la main, qui permettra de fixer la ligne de base de l'intégration. Après déconnexion du circuit de régulation inutilisé, le potentiomètre est alimenté par une source de courant continu stabilisé de 75 V. La tension, prélevée entre les deux

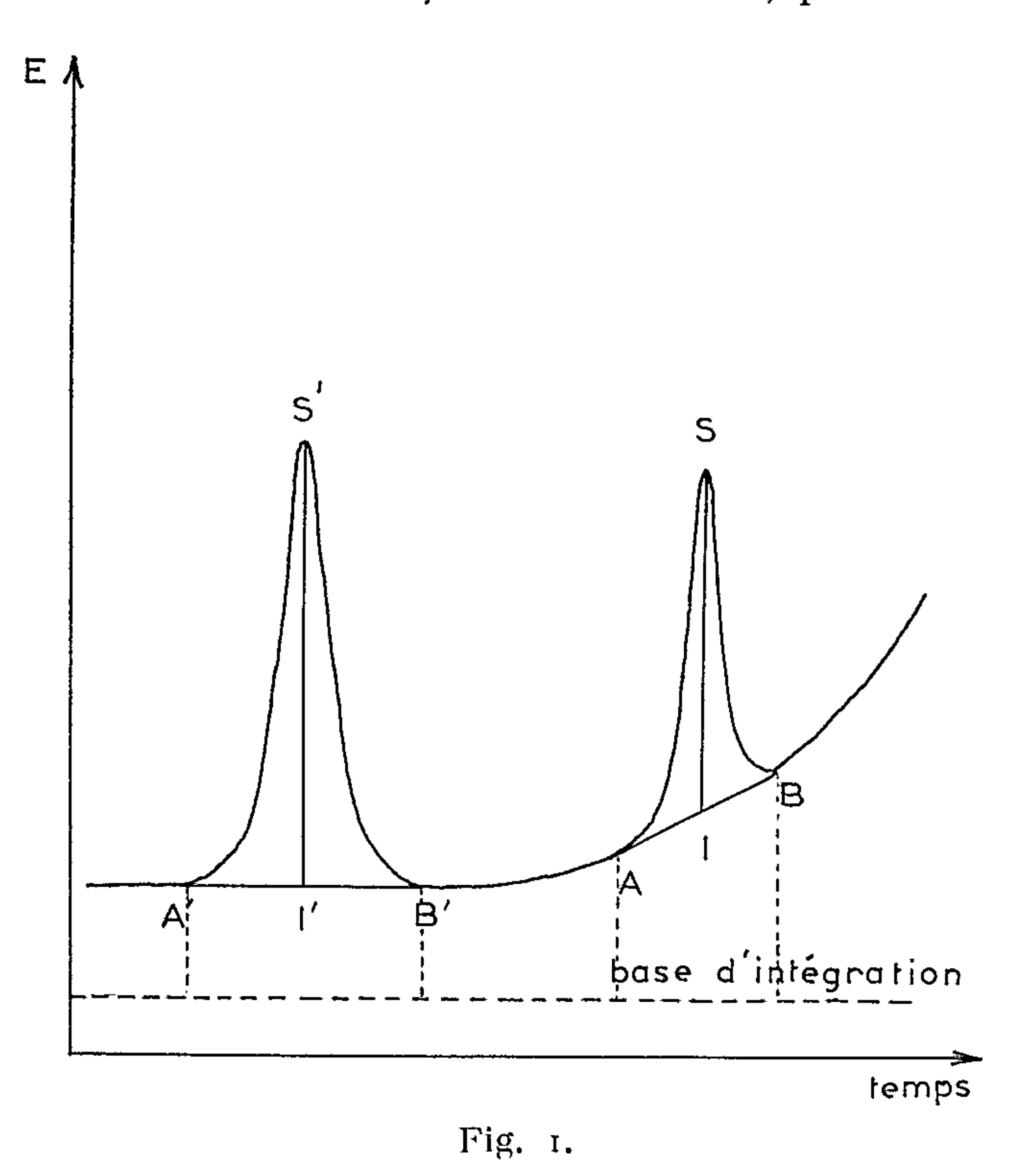


Fig. 1.

curseurs, est appliquée à un convertisseur d'impédance, dont la sortie alimente le moteur d'intégration. Le convertisseur d'impédance est constitué par un montage symétrique de deux triodes à charge cathodique.

Précision des mesures; utilisation. — Pour vérifier la linéarité de l'intégrateur, on lui envoie des signaux rectangulaires, engendrés par un chronomètre à contact, le temps se mesure à $\pm 1/10$ de seconde, la tension V à ± 1 mV. Les courbes d'étalonnage (*fig.* 2) sont obtenues en portant en abscisses la tension V et en ordonnées l'intégrale mesurée, à temps constant, sur le diagramme.

On peut remarquer que l'inversion du sens de rotation du moteur entraîne une légère variation de pente des courbes d'étalonnage. Au voisinage de l'origine, l'appareil est difficilement utilisable en raison des fluctuations du seuil de démarrage. Pour des tensions supérieures à 7 V, les courbes ne

s'écartent pas d'une droite de plus de 1 %. Les mesures sont reproductibles avec une précision bien meilleure.

Au cours d'un enregistrement préparatoire, par déplacement du curseur rouge, on fixe la ligne de base de l'intégration, de façon à ce que, pendant celle-ci, le moteur ne reçoive pas une tension inférieure à 7 V.

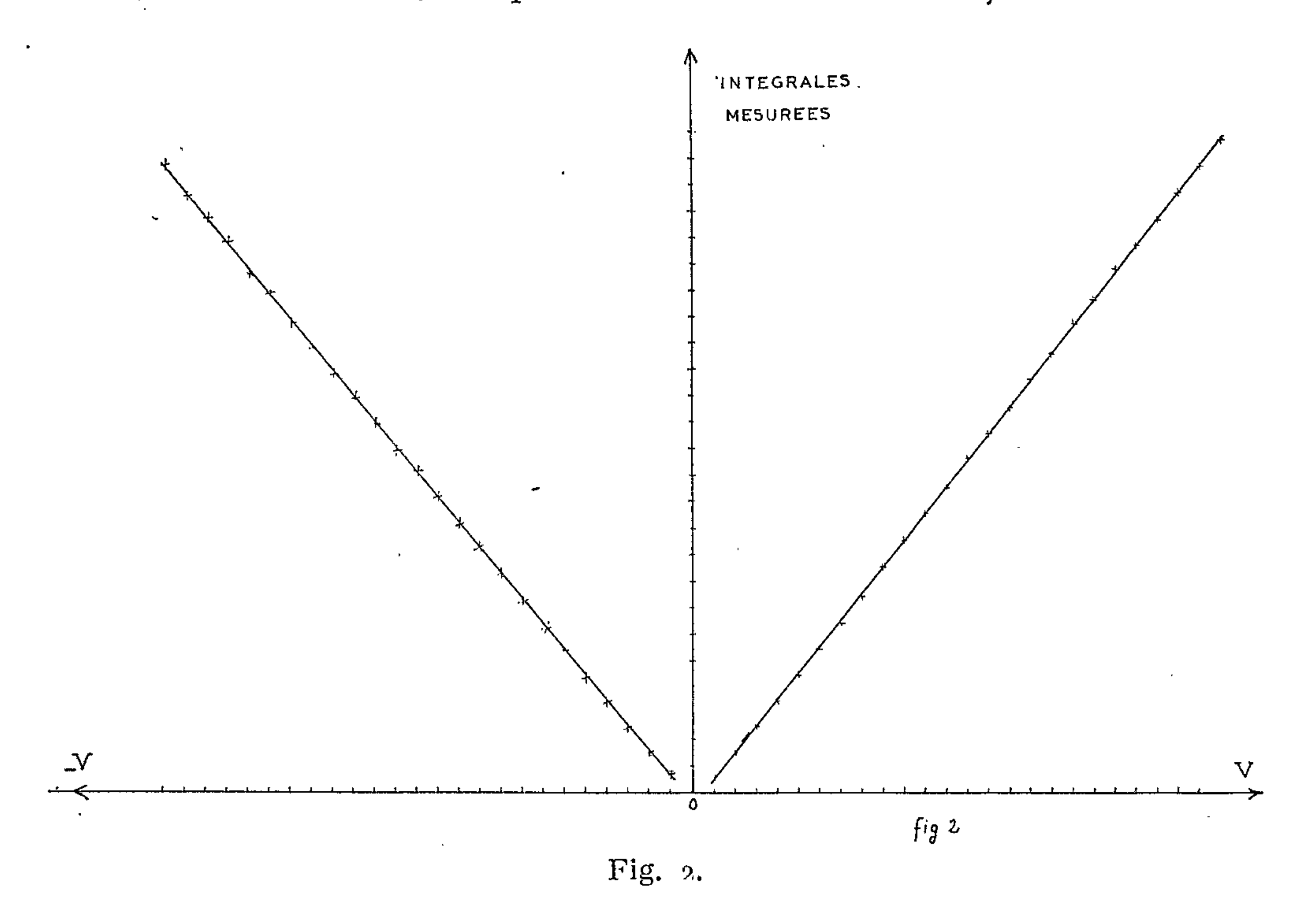


Fig. 2.

Après enregistrement des deux diagrammes, il est facile, par référence aux courbes d'étalonnage, de retrancher de l'intégrale totale mesurée sur le diagramme, la surface située entre la base d'intégration et la droite AB, et d'accéder ainsi à l'intensité intégrée de la raie Raman.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) J. BRANDMÜLLER et H. W. SCHRÖTTER, *Z. Physik*, 149, 1957, p. 131.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, 103, rue Barthélémy Delespaul, Lille, Nord.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Mesure des coefficients d'absorption optique, en lumière σ^+ ou σ^-, de chacun des quatre sous-niveaux de l'état fondamental de* Cr^{+++}, *pour la bande verte* ${}^4A_2 \rightarrow {}^4F_2$ *du rubis*. Note (*) de M. **Jean Margerie**, présentée par M. Jean Lecomte.

On a mesuré les coefficients d'absorption « individuels » de chacun des quatre sous-niveaux Zeeman de l'état fondamental de Cr^{+++} dans le rubis pour une lumière circulairement polarisée se propageant dans la direction commune de l'axe optique du cristal et du champ magnétique directeur. Cette mesure a été faite pour des fréquences lumineuses comprises entre 16 500 et 20 500 cm^{-1} (bande d'absorption ${}^4A_2 \rightarrow {}^4F_2$).

Brossel et Margerie [1] ont mesuré les coefficients « individuels » d'absorption optique $k_i^{p\nu}$ des divers sous-niveaux $|{}^4A_2, i\rangle$ de l'état fondamental de Cr^{+++} dans Al_2O_3, pour les fréquences lumineuses de la bande d'absorption verte ${}^4A_2 \rightarrow {}^4F_2$ et pour les polarisations linéaires π ou σ. Le résultat révèle l'existence dans le niveau excité ${}^4F_2$, d'une structure en désaccord avec un calcul antérieur de Sugano et Peter [2]. Pour obtenir davantage de renseignements sur le niveau ${}^4F_2$, nous avons repris l'expérience en polarisation σ^+ ou σ^- (lumière se propageant dans la direction commune du champ directeur et de l'axe optique du cristal, circulairement polarisée dans le sens du courant magnétisant ou en sens inverse). Nous avons seulement quatre paramètres à déterminer, puisque $k_i^{\sigma+,\nu} \equiv k_{-i}^{\sigma-,\nu}$. On a légèrement modifié le montage décrit dans la référence [1] : Un jeu de miroirs permet à la lumière de traverser le cristal en se propageant dans la direction du champ statique. La fréquence des microondes a été portée de 8,91 à 33,3 GHz. L'échantillon a une épaisseur de 3,01 mm et sa concentration est d'environ 0,06 % = Cr^{+++}/Al^{+++}.

Nous avons réalisé quatre séries principales d'expériences. Dans chacune, nous mesurons la variation relative de l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon, quand on modifie les quatre populations $\overline{\omega}_i$ des sous-niveaux de ${}^4A_2$, et nous en déduisons la variation δk du coefficient d'absorption optique de l'échantillon. Dans les deux premières séries d'expériences, la modification de populations a été obtenue en portant le champ directeur de 0 à 7,86 kgauss, à la température de 1,87°K. Soient A et B les δk ainsi observés en σ^- et σ^+ respectivement. Dans les deux autres séries d'expériences, la modification de populations a été obtenue en saturant la résonance $|{}^4A_2, -3/2\rangle \leftrightarrow |{}^4A_2, -1/2\rangle$ à 33,3 GHz dans un champ constant de 7,86 kgauss. Soient C et D les δk mesurés dans ces deux dernières expériences. On calcule, par la formule de Boltzmann, les populations $\overline{\omega}_i$ à l'équilibre thermique à 1,87°K dans un champ de 0 ou de 7,86 kgauss. On en déduit

$$A + B = 0,067\left(k_{\frac{3}{2}}^{\sigma-} + k_{-\frac{3}{2}}^{\sigma-} - k_{\frac{1}{2}}^{\sigma-} - k_{-\frac{1}{2}}^{\sigma-}\right), \quad (1)$$

et

(2) $$A - B = 0{,}440\left(k^{\sigma-}_{-\frac{3}{2}} - k^{\sigma-}_{\frac{3}{2}}\right) + 0{,}098\left(k^{\sigma-}_{-\frac{1}{2}} - k^{\sigma}_{\frac{1}{2}}\right).$$

Par contre, on ne connaît pas, *a priori*, les quatre populations $\overline{\omega}_i$ en présence d'un champ hyperfréquence saturant la transition $| -3/2 \rangle \leftrightarrow | -1/2 \rangle$. Si nous désignons par a et b les valeurs que prennent alors $\overline{\omega}_{1/2}$ et $\overline{\omega}_{3/2}$, on a

(3) $$C + D = \left[\frac{b-a}{2} - 0{,}140\right]\left[k^{\sigma-}_{\frac{3}{2}} + k^{\sigma-}_{-\frac{3}{2}} - k^{\sigma-}_{\frac{1}{2}} - k^{\sigma-}_{-\frac{1}{2}}\right],$$

(4) $$C - D = \left[0{,}060 - \frac{a+3b}{2}\right]\left(k^{\sigma-}_{-\frac{3}{2}} - k^{\sigma-}_{\frac{3}{2}}\right) + \left[0{,}402 - \frac{3a+b}{2}\right]\left(k^{\sigma-}_{-\frac{1}{2}} - k^{\sigma-}_{\frac{1}{2}}\right).$$

Comme on sait, *a priori*, que

(5) $$k^{\sigma-}_{\frac{3}{2}} + k^{\sigma-}_{-\frac{3}{2}} \equiv 2k^{\sigma}_{\frac{3}{2}} \equiv 2k^{\sigma}_{-\frac{3}{2}} \quad \text{et} \quad k^{\sigma-}_{\frac{1}{2}} + k^{\sigma-}_{-\frac{1}{2}} \equiv 2k^{\sigma}_{\frac{1}{2}} \equiv 2k^{\sigma}_{-\frac{1}{2}},$$

il résulte de (1) et (3) que les courbes observées pour (A + B) ou pour (C+D) doivent être proportionnelles à la courbe $(k^{\sigma}_{1/2} - k^{\sigma}_{3/2}) = f_{(\nu)}$ [*fig.* 5 de la référence ([1])]. Nous l'avons vérifié à la précision de nos expériences. Le fac-

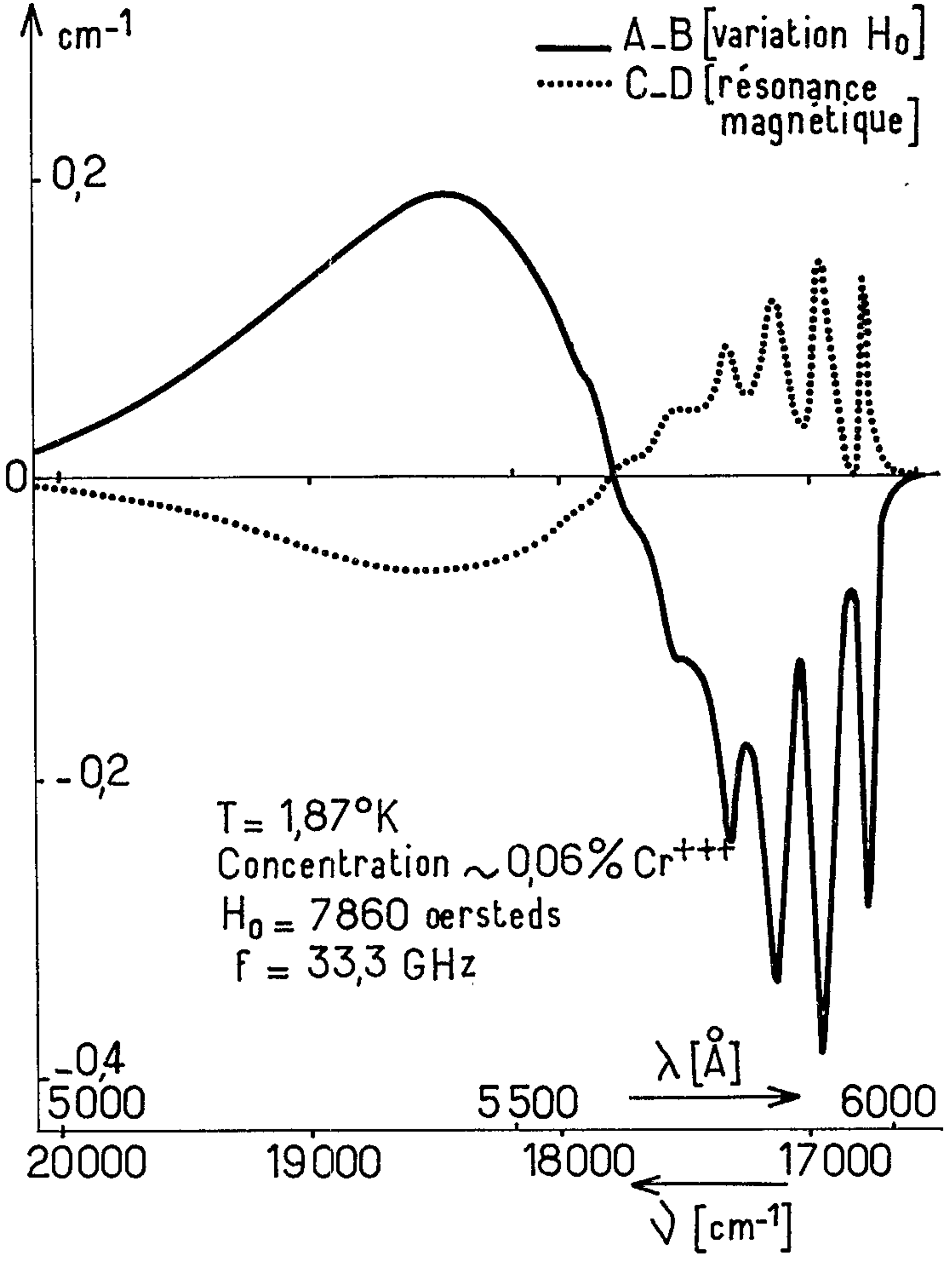


Fig. 1.

teur de proportionnalité, entre la courbe (A + B) et la courbe 5 de la référence ([1]) se calcule, *a priori*, à partir des concentrations des deux échantillons et de la température et du champ magnétique statique dans l'expérience présente. Là encore, l'accord est très satisfaisant, ce qui confirme les résultats de la référence ([1]) en ce qui concerne les k_i^σ. Quant au facteur de proportionnalité entre (A + B) et (C + D), il donne une relation entre les deux populations inconnues a et b : $b - a = 0{,}028$.

Les renseignements nouveaux que fournit la présente expérience sont résumés dans les deux courbes (A — B) et (C — D) (*fig.* 1). Pour calculer les $k_i^{\sigma-}$ à partir de ces données, il nous faut évaluer les paramètres a et b de l'équation (4). Nous utilisons la raie large $B_3 \mid {}^4A_2 \rangle \to \mid {}^2F_2, x_0 \rangle$, pour laquelle les rapports des divers k_i sont connus ([3]). La mesure de A, B, C et D pour cette raie donne deux nouvelles relations entre a et b, qui sont compatibles avec celle que nous avons déjà obtenue. Nous trouvons

$$a = 0{,}117 \pm 0{,}005, \qquad b = 0{,}150 \pm 0{,}005.$$

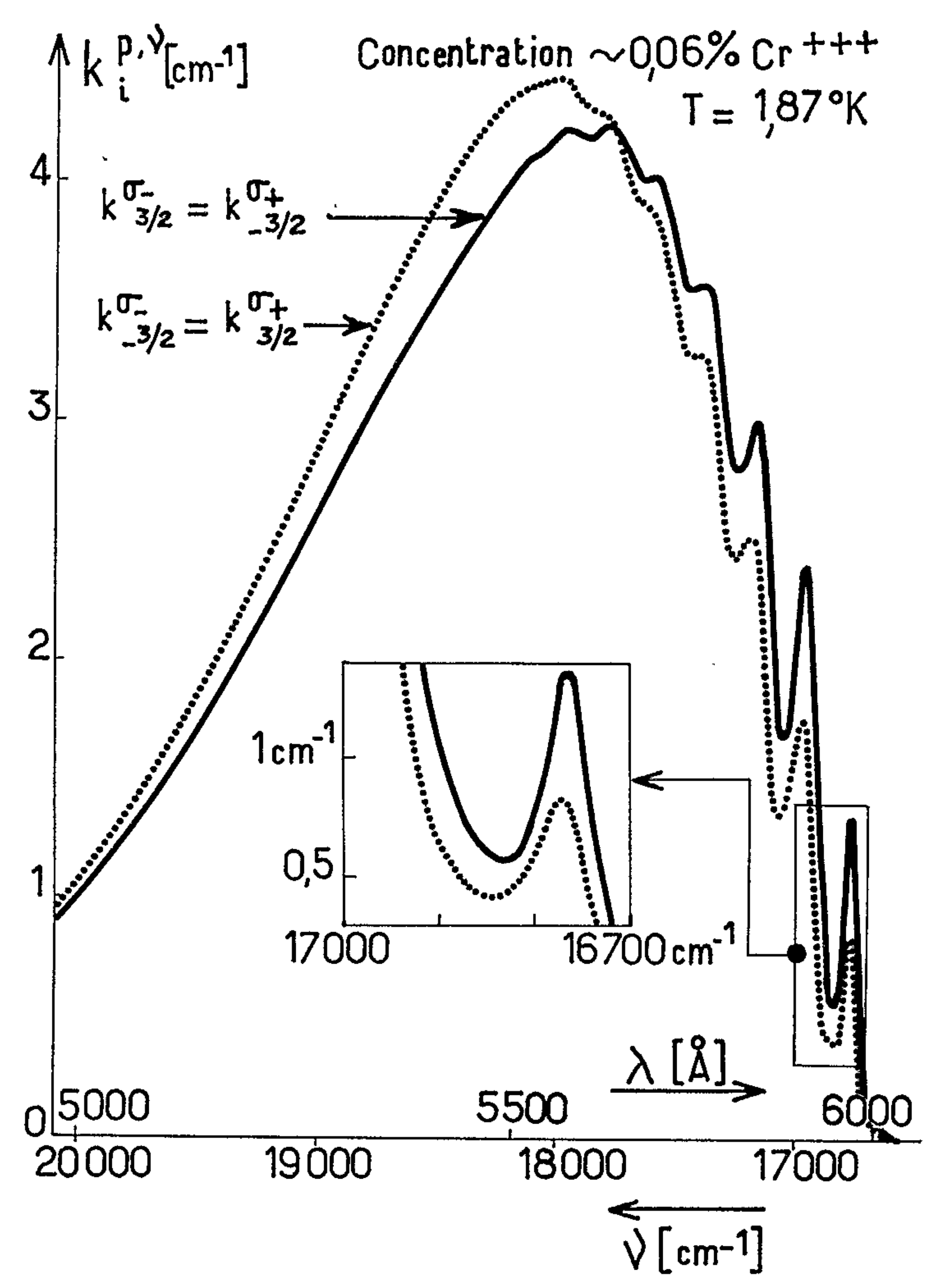


Fig. 2.

Pour les raies B_1 et B_2 les k_i sont également connus *a priori* [([3]), ([4])], mais la méthode présente ([1]) ne peut être utilisée pour ces raies qui sont trop fines. On n'attend donc qu'un accord qualitatif : C'est effectivement le cas en σ^-. En σ^+, par contre, on trouve un accord quantitatif pour ces deux raies.

En reportant les valeurs de a et b dans l'équation (4), on peut résoudre le système des équations (3) et (4). On obtient ainsi $(k^{\sigma-}_{-3/2} - k^{\sigma-}_{3/2})$ et $(k^{\sigma-}_{-1/2} - k^{\sigma-}_{1/2})$. Par ailleurs, on connaît ([1]) $(k^{\sigma-}_{-3/2} + k^{\sigma-}_{3/2})$ et $(k^{\sigma-}_{-1/2} + k^{\sigma-}_{1/2})$. On en déduit donc les quatre coefficients *individuels* cherchés. Un calcul d'erreurs montre que, si l'on s'est trompé dans l'évaluation de a et b, la différence $(k^{\sigma-}_{-3/2} - k^{\sigma-}_{3/2})$ se trouve très peu affectée et la différence $(k^{\sigma-}_{-1/2} - k^{\sigma-}_{1/2})$ l'est beaucoup. On connaît donc $k^{\sigma-}_{3/2}$ et $k^{\sigma-}_{-3/2}$ avec précision contrairement à $k^{\sigma-}_{1/2}$ et $k^{\sigma-}_{-1/2}$. Sur la figure 2, nous donnons les variations de $k^{\sigma-}_{-3/2}$ et $k^{\sigma-}_{3/2}$ en fonction de ν. Les courbes relatives aux sous-niveaux $| 1/2 \rangle$ et $| -1/2 \rangle$ ont été omises pour ne pas surcharger la figure. Les valeurs des coefficients $k^{\sigma-}_{-1/2}$ et $k^{\sigma-}_{1/2}$ sont intermédiaires entre celles de $k^{\sigma-}_{-3/2}$ et $k^{\sigma-}_{3/2}$, sauf dans une région très limitée (entre 16 785 et 16 835 cm^{-1}). L'ensemble complet des résultats obtenus pour les quatre coefficients $k^{\sigma-}_i$ a été réuni en un tableau, et sera publié ultérieurement.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

([1]) J. Brossel et J. Margerie, *1st Int. Conf. Paramagnetic Resonance*, Jérusalem, juillet 1962.

([2]) S. Sugano et M. Peter, *Phys. Rev.*, 122, 1961, p. 381.

([3]) S. Sugano et Y. Tanabe, *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 1958, p. 880.

([4]) K. Aoyagi, A. Misu et S. Sugano, Technical Report of I. S. S. P., Série A, n° 80, Tokyo, 1963.

(*Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, Paris, 5e.*)

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Étude par diffusion de la lumière des précipités d'impuretés dans un monocristal de chlorure de sodium synthétique.* Note (*) de Mlle **Michèle Girard**, transmise par M. Auguste Rousset.

Dans une Note précédente (1), nous avons mis en évidence l'existence de centres diffusants sphériques et isotropes. Nous nous proposons de montrer qu'on peut dans certains cas aboutir à des résultats plus complexes et que ceux-ci dépendent essentiellement des traitements thermiques subis par le cristal.

1. *Étude à température ordinaire de la diffusion de la lumière par un monocristal soigneusement recuit.* — L'observation ultramicroscopique (2) d'un échantillon commercial de « bonne qualité » permet de mettre en évidence de nombreux centres diffusants, en particulier aux joints de grains. Il en résulte une diffusion Rayleigh intense (le rapport de Rayleigh est environ 100 fois plus grand que celui qui correspond à la diffusion moléculaire); cette diffusion est sensiblement proportionnelle à $1/\lambda^4$.

Nous avons vérifié que les figures de corrosion (3) fournies par la surface du cristal coïncident avec celles observées par ultramicroscopie au voisinage de cette surface. Ceci montre que les centres diffusants observés sont constitués par des précipités qui décorent les dislocations existant dans le cristal.

L'étude de la diffusion de la lumière a été faite sur deux cylindres A et B dont les axes, perpendiculaires au plan de diffusion, étaient respectivement parallèles à un axe quaternaire et à un axe ternaire du cristal.

Le montage et les notations ont été précisés antérieurement (1). De plus, nous appellerons α l'angle que fait le faisceau incident avec une direction fixe. Pour le cylindre A, ce sera la direction d'un axe quaternaire. Pour le cylindre B, elle sera arbitraire.

La figure représente les résultats obtenus dans le cas du cylindre A lorsque l'angle de diffusion est de 90°.

Dans le cas du cylindre B, on obtient, dans les mêmes conditions expérimentales, 6 maximums principaux pour $\alpha = k\pi/3$ séparés par 6 maximums secondaires à $\pi/6$ des précédents.

Ce travail a été complété par une étude en fonction de l'angle de diffusion. L'ensemble des résultats expérimentaux conduit à supposer l'existence de trois types de centres diffusants :

— Type I : Précipités constitués par des plaquettes situées dans des plans (100) et dont la petite dimension est parallèle à un axe quaternaire.

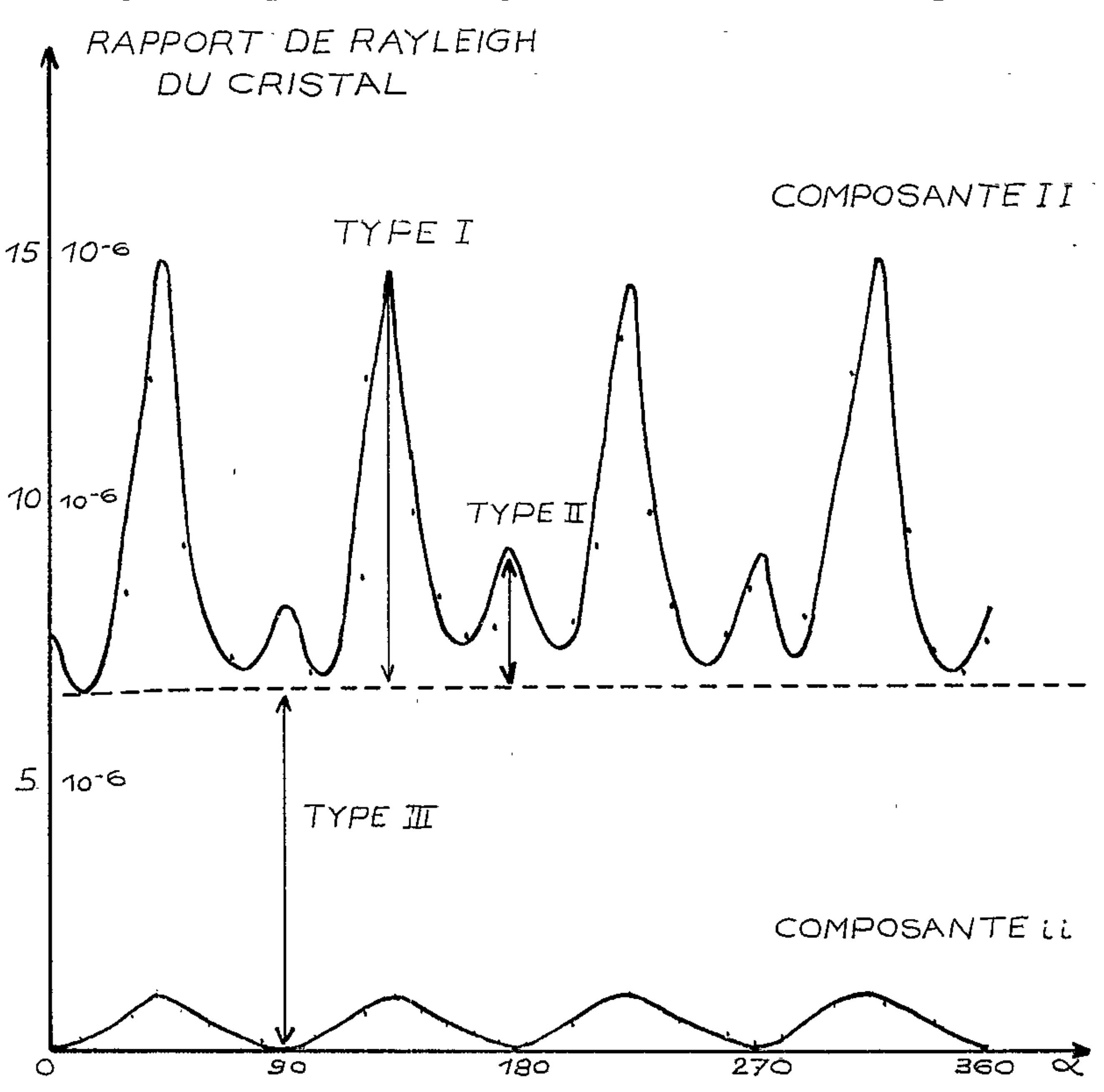
— Type II : Précipités sphériques et isotropes situés dans des plans (110).

— Type III : Précipités sphériques et isotropes répartis au hasard, vraisemblablement aux nœuds des dislocations (1).

Les centres de type I et II auraient de très petites dimensions vis-à-vis de la longueur d'onde, alors que ceux du type III auraient un rayon moyen de 900 Å environ.

L'analyse spectroscopique des cristaux examinés met en évidence de nombreuses impuretés, de sorte qu'il nous est impossible de préciser la nature des centres diffusants.

2. *Étude à température ordinaire d'un monocristal ayant subi certains traitements thermiques.* — Nous avons étudié l'évolution des précipités et des joints de grains après chauffage du cristal à des températures de plus



Étude des variations de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de l'orientation pour un angle de diffusion égal à 90°.

en plus élevées et refroidissement assez rapide (quelques heures) à température ordinaire. Jusqu'à une température de chauffage de 450°C, nous n'avons observé aucune modification. Pour des températures supérieures à 450°C, on n'observe plus de décoration par ultramicroscopie et le rapport de Rayleigh devient 20 fois plus faible. Par contre, l'étude par corrosion de la surface de l'échantillon montre que les joints de grains et les dislocations isolées subsistent sans altération sensible jusqu'à 700°C.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) M. GIRARD, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3087.

(2) L. TAUREL, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 919.

(3) S. AMELINCKX, *Phil. Mag.*, 8e série, 1, 1959, p. 288.

(4) K. G. BANSIGIR et E. E. SCHNEIDER, *J. Appl. Phys.*, 33, Suppl. 1, 1962, p. 383.

(*Laboratoire de Physique cristalline, Orsay, Seine-et-Oise.*)

NEUTRONIQUE. — *Irradiation aux neutrons et aux rayons γ de l'antimoniure d'indium à 78°K.* Note (*) de MM. **Costas Georgopoulos**, **Max Verdone** et **Daniel Dautreppe**, présentée par M. Louis Néel.

L'irradiation en pile piscine de InSb fait ressortir un effet très important dû au rayonnement γ. Après irradiation en pile ou aux γ du ^{60}Co on trouve cinq stades de recuit. Les deux premiers stades sont attribués à la recombinaison de paires proches; la cinétique du stade II est du premier ordre et l'énergie d'activation de $0{,}62 \pm 0{,}02$ eV.

Nous avons irradié des échantillons très purs, de type n, de $n_0 = 7.10^{13}$ porteurs/cm^3 et de mobilité $\mu_0 = 6.10^5$ cm^2/V.s à 78°K et quelques échantillons moins purs. Les variations de n et μ observées confirment le rôle de pièges à électrons et à trous joué par les défauts, comme par irradiation aux électrons [(1), (2)] et aux neutrons à température ordinaire (3); en particulier pour des flux assez intenses il y a inversion de type; cette inversion a lieu pour des flux qui dépendent de la nature de l'échantillon et de la position en pile.

Ces irradiations ont été faites dans une bombe au cobalt et dans la pile piscine *Mélusine*, du C. E. N. de Grenoble. Une protection efficace de cadmium et d'indium permettait d'éliminer la formation de noyaux étrangers par neutrons thermiques et épithermiques.

Nous avons déterminé k_N, nombre de porteurs ôtés par neutron incident en pile; k_N varie peu avec la pureté de l'échantillon dans une large gamme. Ceci résulte de la lente variation du niveau de Fermi avec n dans InSb et de la position relativement basse dans la bande interdite du premier niveau des pièges à électrons : 0,03 eV sous E_c à 78°K (2); k_N varie par contre fortement avec l'emplacement d'irradiation pour des échantillons identiques : il augmente lorsqu'on s'éloigne du cœur; cet effet est dû bien plus à l'enrichissement en γ qu'à la modification du spectre neutronique. Sur la figure 1, nous avons porté la variation relative de la conductibilité électrique en fonction de la dose en neutrons, pour des irradiations effectuées à des distances croissantes du cœur (positions 1, 2 et 3). L'augmentation du rapport flux de γ sur flux de neutrons, provoque la dispersion attendue des courbes et le renversement de leur ordre quand on porte les résultats en fonction du flux γ (*fig.* 2). Nous avons également porté sur la figure 2, le résultat d'une irradiation aux γ du ^{60}Co, pour donner une idée de l'effet des γ seuls, dans la mesure où l'on peut les assimiler à ceux de pile.

Nous avons effectué des recuits isochrones 5 degrés-5 mn sur les échantillons irradiés en pile et aux γ du ^{60}Co (*fig.* 3 et 4). Bien que les températures de ces stades soient voisines dans les deux types d'irradiations, des différences sensibles existent.

Après irradiation aux γ du ^{60}Co on constate un recuit de 4 à 5 % à 78°K. En pile la boucle utilisée ne nous permet pas d'affirmer qu'il n'y a pas de recuit, toutefois le recuit isochrone fait apparaître un stade à 99°K.

Le stade II est nettement plus faible après irradiation pile.

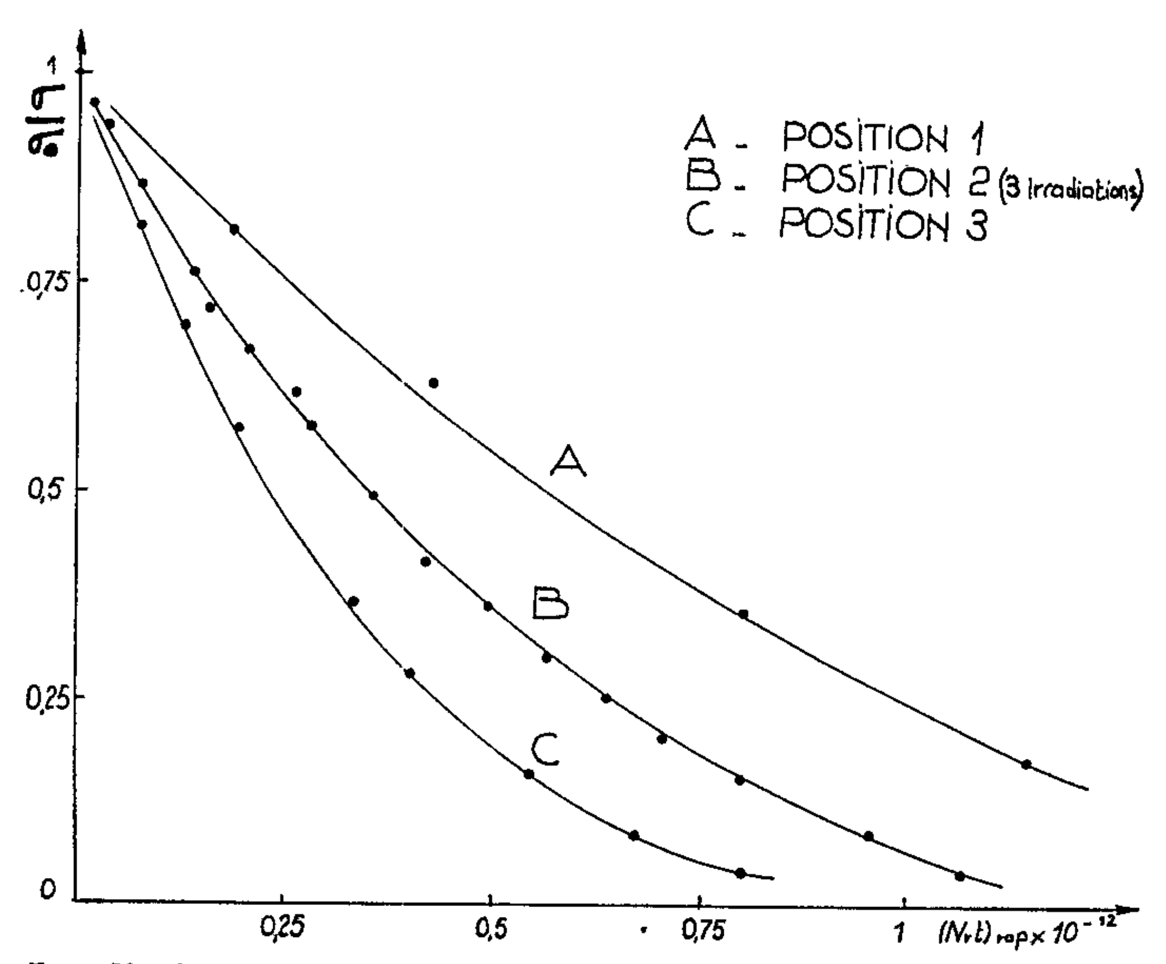


Fig. 1. — Irradiation en pile : variation relative de la conductibilité électrique en fonction du flux de neutrons rapides.

Les stades III, IV et V, peu marqués après irradiation aux γ du ^{60}Co, sont plus accentués après irradiation en pile. Le stade V semble commencer à une température plus basse après irradiation en pile.

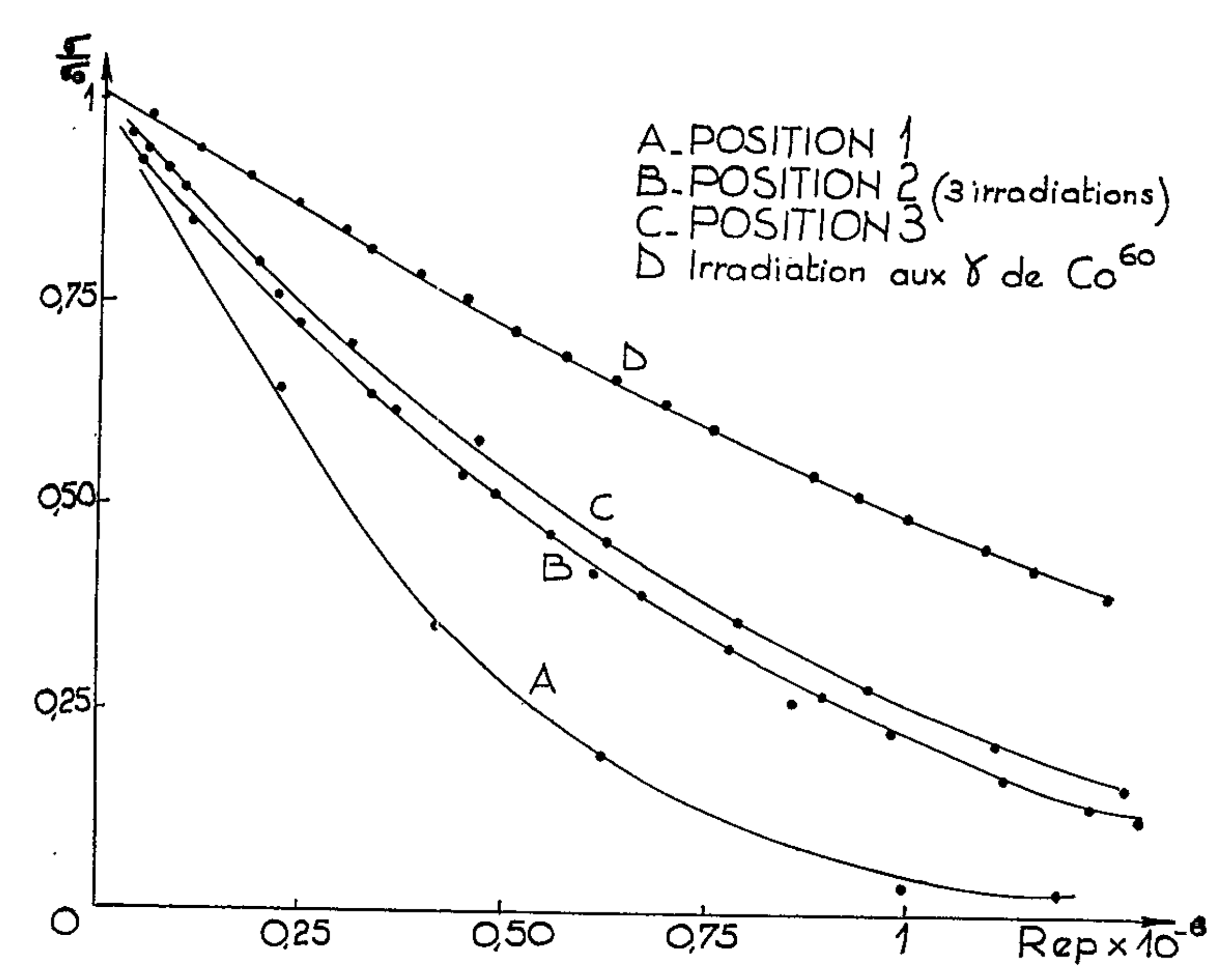


Fig. 2. — Irradiation en pile : variation relative de la conductibilité électrique en fonction du flux de γ en rep.

Nous avons également effectué des recuits isothermes dans le stade II. La cinétique est d'ordre 1 dans les deux types d'irradiation. L'énergie d'activation de ce stade est de 0,62 ± 0,02 eV en contradiction avec la valeur de 0,48 eV trouvée par Eisen après irradiation aux électrons à 78°K sur un échantillon de $n_0 = 10^{14}$ porteurs/cm³.

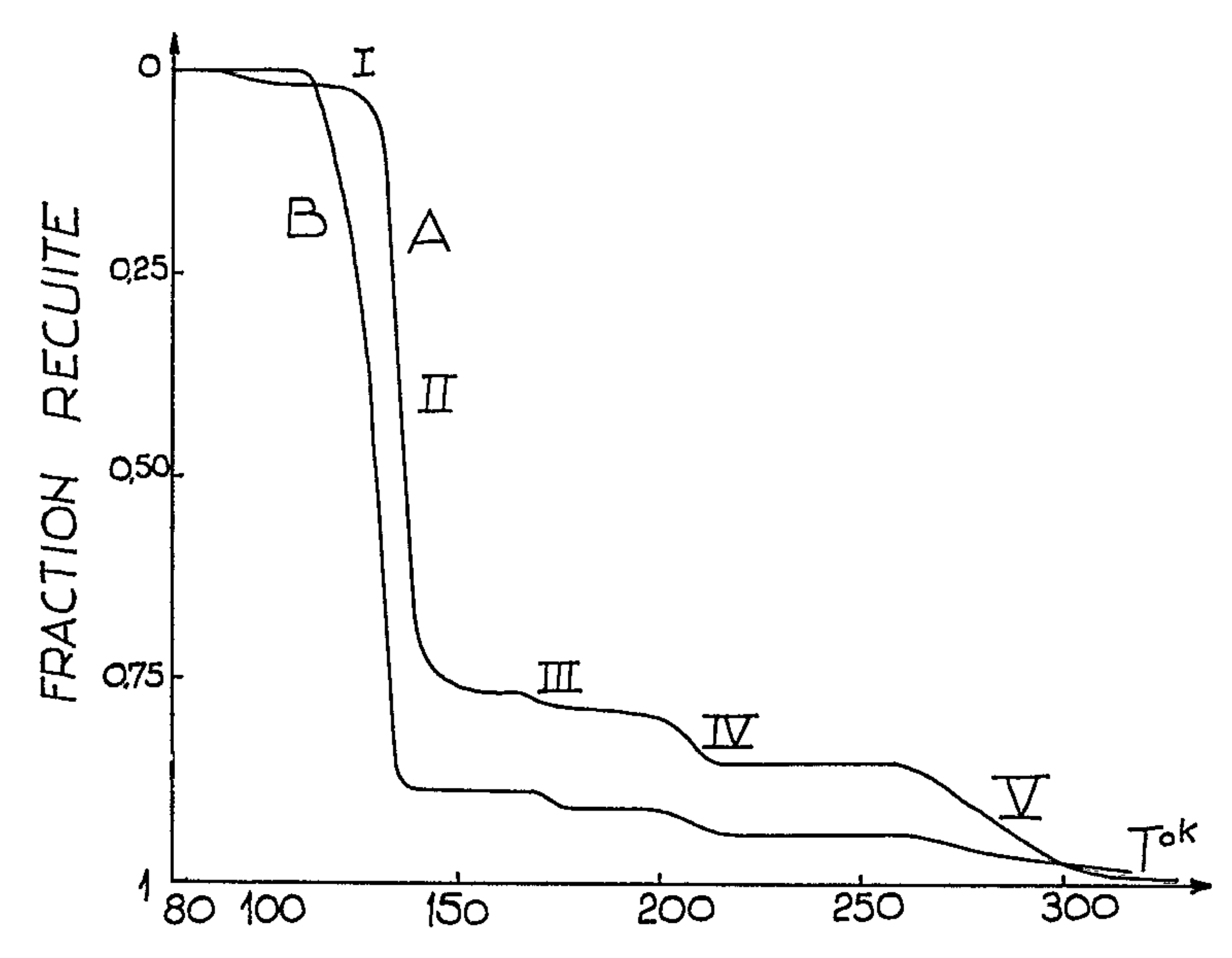


Fig. 3. — Recuit isochrone après irradiation en pile.

Courbe A : $1 - \Delta n/\Delta n_0$ avec Δn_0 et Δn, nombre de porteurs enlevés immédiatement après irradiation et au cours du recuit.

Courbe B : $1 - \Delta(1/\mu)/\Delta(1/\mu_0)$ avec $\Delta(1/\mu_0)$ et $\Delta(1/\mu)$, variation de l'inverse de la mobilité immédiatement après irradiation et au cours du recuit.

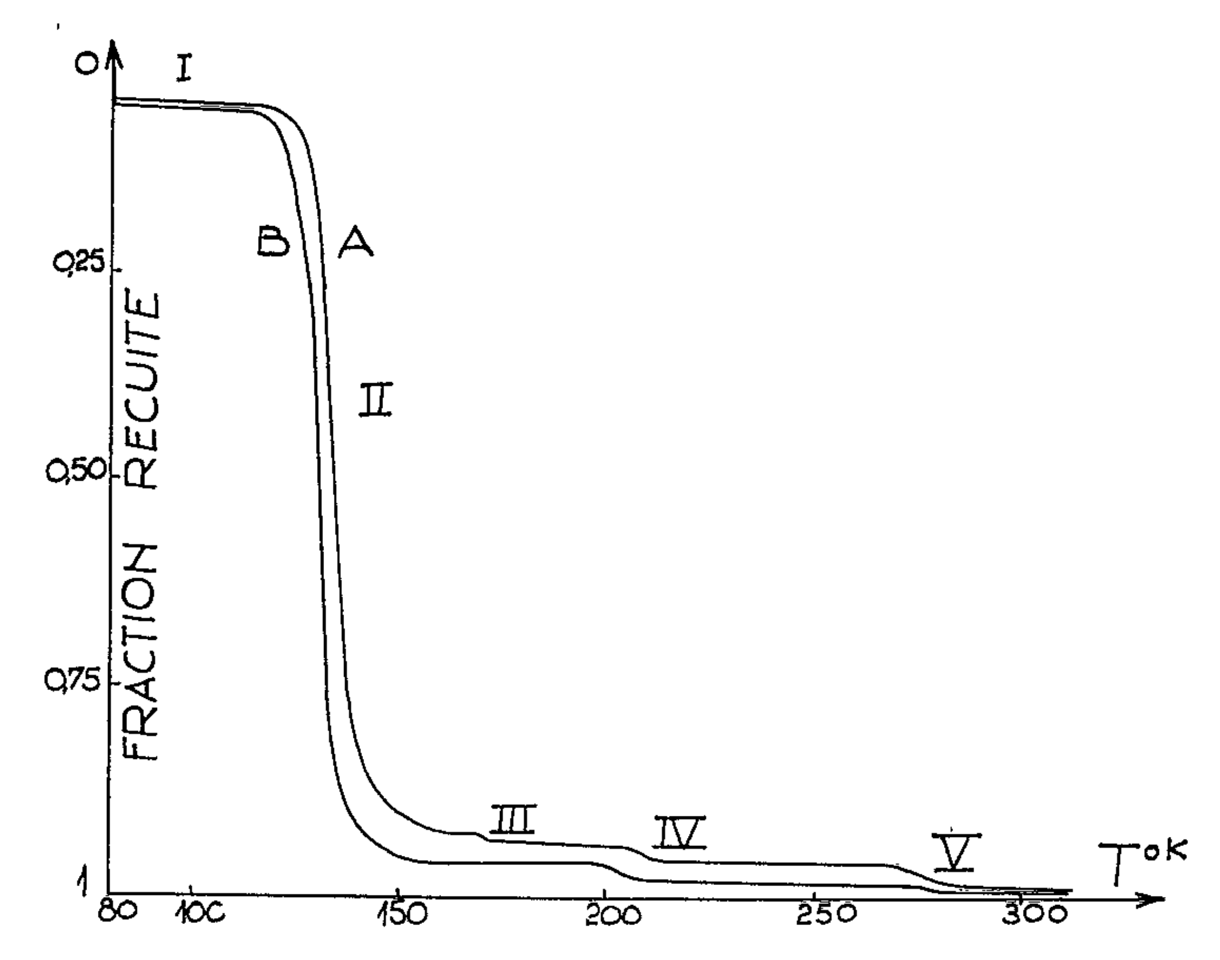


Fig. 4. — Recuit isochrone après irradiation aux γ du ^{60}Co.
Courbes A et B : *voir* légende *fig.* 3.

Les différences décrites ci-dessus, entre les irradiations aux γ du ^{60}Co et en pile, peuvent s'expliquer qualitativement moyennant les hypothèses raisonnables suivantes :

1. Les γ produisent en majorité des défauts simples du type paires proches lacune-interstitiel.

2. Les neutrons produisent des défauts ponctuels mais également un nombre important de défauts de nature plus complexe.

3. Ces défauts complexes ont des énergies de recuit diverses et en général plus élevées que celle des paires proches.

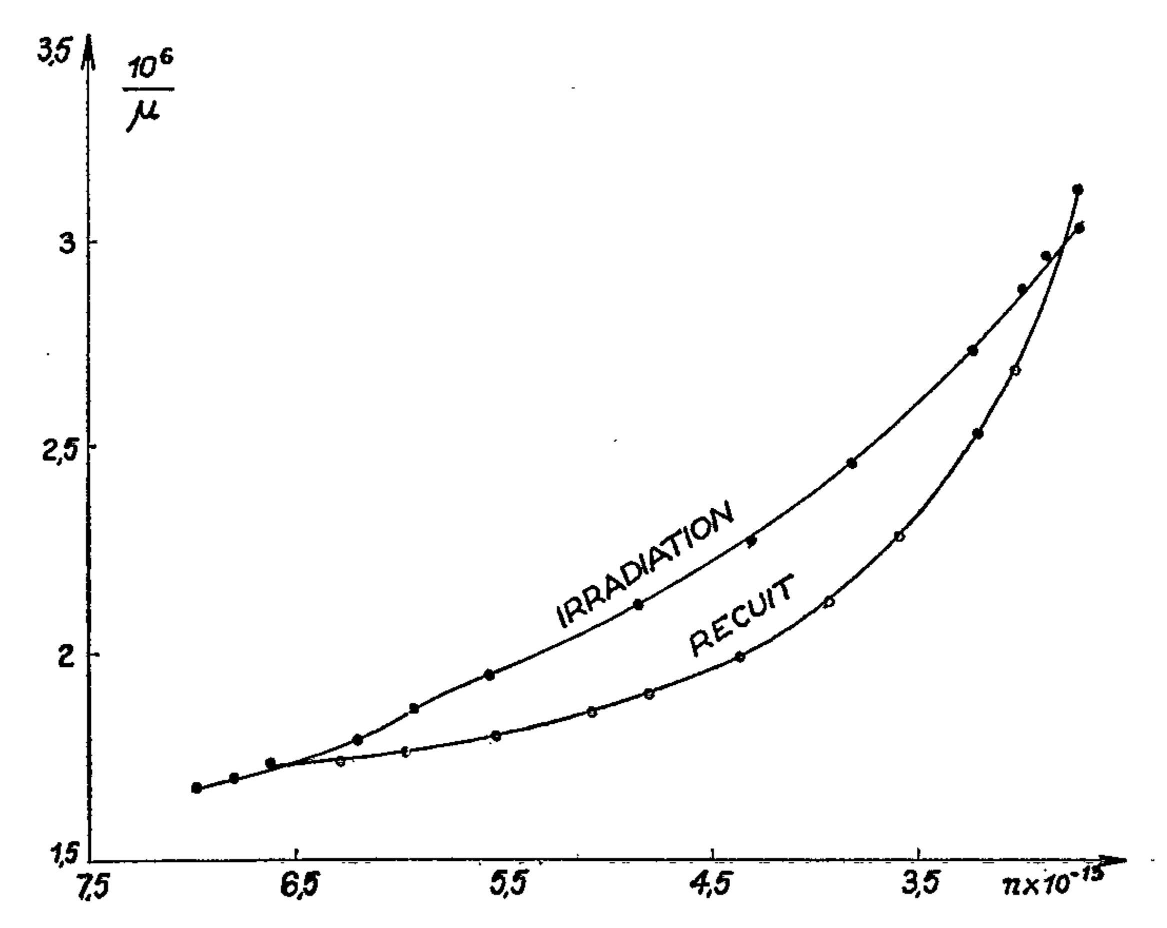


Fig. 5. — Variation de la mobilité pendant irradiation aux γ du ^{60}Co et recuit isotherme.

4. Le stade II est attribué à la recombinaison de paires lacune-interstitiel proches.

Il faut également noter, au cours du stade II, un recuit plus rapide de la mobilité que du nombre de porteurs (*fig.* 5), comme dans le cas de l'irradiation aux électrons. On peut imaginer comme Eisen (1) le recuit légèrement décalé de deux types de paires proches (lacune In-interstitiel In et lacune Sb-interstitiel Sb) ayant des sections efficaces pour la diffusion des porteurs assez différentes. On peut aussi envisager d'après les modèles de niveaux proposés pour les défauts dans InSb, le recuit avancé de paires n'ayant pas piégé d'électrons.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) F. H. EISEN et P. W. BICKEL, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 345; F. H. EISEN, *Ibid.*, 123, 1961, p. 736; *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 7, 1962, p. 187.

(2) L. W. AUKERMAN, *Phys. Rev.*, 115, 1959, p. 1125.

(3) J. W. CLELAND et J. H. CRAWFORD Jr., *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 1177.

(*Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Luminescence infrarouge de l'oxyde de carbone excité par l'azote activé.* Note (*) de M. **François Legay** et Mme **Nicole Legay-Sommaire**, présentée par M. Georges Champetier.

En mélangeant de l'oxyde de carbone à un flux d'azote activé par haute fréquence un spectre d'émission a été obtenu vers 4,7 μ avec une résolution suffisante pour séparer les raies de rotation. Les bandes observées correspondant aux transitions vibrationnelles $1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$ et $4 \rightarrow 3$ de CO. On suppose qu'il s'effectue une excitation vibrationnelle de la molécule CO par transfert de l'énergie des molécules N_2 vibrationnellement excitées.

Des expériences décrites dans une Note précédente [1] ont montré qu'un transfert de l'énergie vibrationnelle de l'azote activé par haute fréquence vers le gaz carbonique et le protoxyde d'azote était possible et donnait lieu à une émission intense de ces gaz dans la région spectrale correspondant à la bande de vibration ν_3. La présente Note décrit une expérience analogue réalisée avec l'oxyde de carbone.

Un flux d'azote de pureté supérieure à 99,998 % passe dans un piège à azote liquide et est activé par une décharge haute fréquence de 2 450 Mc fournie par un générateur de 100 W. Un flux de CO de pureté supérieure à 99,5 % passe également dans un piège à azote liquide et est mélangé au flux d'azote activé, par un tube capillaire, à environ 10 cm en aval de la décharge. L'émission de la zone où s'effectue le mélange est focalisée à travers une fenêtre en fluorine sur la fente d'entrée d'un spectrographe du type Pfund, équipé d'un réseau de 300 traits/mm et de 7,5 cm de large. Le récepteur est une cellule au tellurure de plomb refroidie à l'azote liquide.

Des spectres d'émission ont été enregistrés vers 4,7 μ avec une résolution suffisante pour obtenir la structure de rotation des bandes. Le spectre montré sur la figure a été pris dans les conditions suivantes :

— Pression partielle de N_2 : 7,2 mm de mercure.

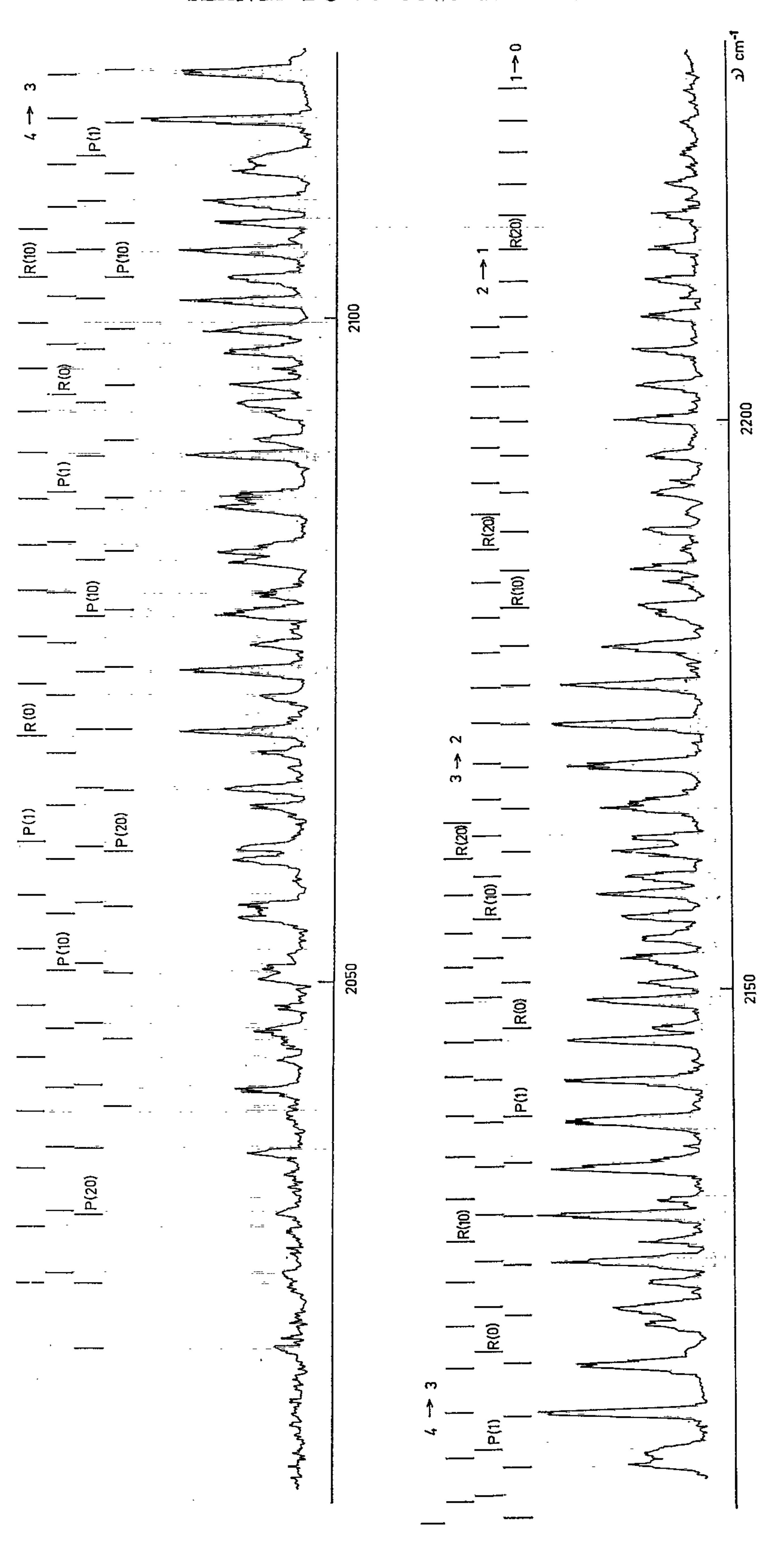
— Pression partielle de CO : 0,9 mm de mercure.

— Débit de N_2 : $4,5.10^{-4}$ mole/s.

— Diamètre de la cuve d'émission : 1,8 cm.

— Longueur de la zone de mélange vue par le spectrographe : 8 cm.

Malgré les chevauchements de nombreuses raies de rotation, le spectre peut être analysé aisément et les systèmes correspondant aux transitions vibrationnelles $1 \rightarrow 0$, $2 \rightarrow 1$, $3 \rightarrow 2$ et $4 \rightarrow 3$ ont pu être repérés sans ambiguïté. La présence de ces bandes indique une température élevée, tandis que la répartition des intensités des raies dans une même bande suggère une température rotationnelle plus faible avec certaines anomalies par rapport à la distribution de Boltzman. D'autres spectres ont été enregistrés à des pressions partielles de CO s'étageant entre 0,15 et 3,6 mm de mercure et le fait marquant est que l'intensité globale de l'émission varie assez peu avec la pression. Par contre, dans le cas de la luminescence de CO_2


4 → 3
P(1)
R(10)
P(10)
2100
R(0)
P(1)
P(10)
R(0)
P(1)
P(20)
P(10)
2050
P(20)
1→0
ν cm⁻¹
R(20)
2 → 1
2200
R(20)
R(10)
3 → 2
R(20)
R(10)
2150
R(0)
P(1)
R(10)
R(0)
4 → 3
P(1)

excité dans les mêmes conditions, on observe une diminution très rapide de l'intensité d'émission lorsque la pression de CO_2 croît au-delà de 1 mm (2).

L'azote activé contient des molécules N_2 vibrationnellement excitées de durée de vie très longue [(3), (4)]. Cette énergie de vibration peut être transférée rapidement par résonance aux molécules CO, car les fréquences de vibration sont voisines [$\nu(N_2) = 2\,331\ \text{cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}) = 2143\ \text{cm}^{-1}$]. D'autre part, R. C. Millikan (5) a montré récemment que pour l'oxyde de carbone très pur vibrationnellement excité, l'effet des collisions intermoléculaires est négligeable à la pression atmosphérique. Il semble donc qu'un équilibre doit s'établir entre N_2 et CO et la désexcitation doit se faire de manière purement radiative (7). Ceci expliquerait l'insensibilité de l'émission relativement aux variations de pression de CO dès que la quantité de ce gaz est suffisante pour assurer une conversion rapide de l'énergie de vibration en énergie lumineuse.

Dans le cas de CO_2, l'efficacité des collisions est très grande (6) et une augmentation de pression conduit à une disparition de la luminescence par suite de la prépondérance de la désexcitation non radiative.

Il faut cependant signaler que l'azote atomique contenu dans l'azote activé réagit avec CO. Cette réaction est indiquée par la disparition complète de la postluminescence visible de l'azote en aval de la zone de mélange et par un léger dépôt brun qui est formé sur les parois de la cuve après quelques heures d'expériences. Les produits de la réaction peuvent contribuer à désexciter la molécule de CO.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) F. LEGAY et P. BARCHEWITZ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5305.
(2) Résultats non encore publiés.
(3) F. KAUFMAN et J. R. KELSO, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 510.
(4) J. E. MORGAN et J. H. SCHIFF, *Can. J. Chem.*, 41, 1963, p. 903.
(5) R. C. MILLIKAN, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 2855.
(6) K. F. HERZFELD, *Discussion of the Faraday Soc.*, n° 33, 1962, p. 22.
(7) R. C. MILLIKAN et D. R. WHITE, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 98.

(*Laboratoire d'Infrarouge,*
Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences,
Orsay, Seine-et-Oise.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur quelques types de réactions d'oxydation observées au cours de l'analyse thermique différentielle de minéraux sulfurés et arséniés de cuivre, fer et nickel.* Note (*) de Mme **Colette Maurel**, présentée par M. Jean Wyart.

On étudie les produits d'oxydation formés au cours de l'analyse thermique différentielle de sulfures et arséniures de cuivre, fer et nickel. On observe cinq types de réactions d'oxydation : volatilisation partielle du métalloïde, volatilisation totale du métalloïde et oxydation du métal, oxydation en sulfate ou arséniate, volatilisation sélective d'un métalloïde, oxydation sélective d'un métal.

Les courbes d'analyse thermique différentielle des sulfures et arséniures métalliques, obtenues dans l'air, présentent des crochets qui sont caractéristiques et peuvent servir à l'identification de chaque minéral [(1), (2), (3)]. Les réactions correspondantes sont encore mal connues. Pour les déterminer, il faut connaître la nature des produits formés après chacun des crochets. Nous en avons entrepris une étude systématique, et nous exposons ici les résultats obtenus avec divers sulfures et arséniures de cuivre, de fer et de nickel.

En général, les analyses thermiques ont été effectuées par la méthode de dilution dans l'alumine (1), avec une installation classique. Pour les minéraux disponibles seulement en petites quantités, comme la millérite, nous avons mis au point un dispositif permettant de travailler sans dilution avec quelques milligrammes de matière. Les produits formés ont été identifiés par diffraction des rayons X.

Notre étude a porté sur les minéraux suivants :

Covelline	CuS	Pyrrhotine	$Fe_{1-x}S$
Chalcocite	Cu_2S	Mispickel	$FeAsS$
Chalcopyrite	$CuFeS_2$	Nickeline	$NiAs$
Bornite	Cu_5FeS_4	Millérite	NiS
Lœllingite	$FeAs_2$	Gersdorffite	$NiAsS$
Pyrite	FeS_2		

Malgré la diversité des courbes d'analyse thermique que donnent ces minéraux, les réactions d'oxydation que nous avons observées se ramènent à cinq types :

Type 1. — Une partie du métalloïde s'oxyde et se volatilise en laissant un résidu formé par un ou plusieurs sulfures ou arséniures plus riches en métal que le produit initial.

En voici trois exemples :

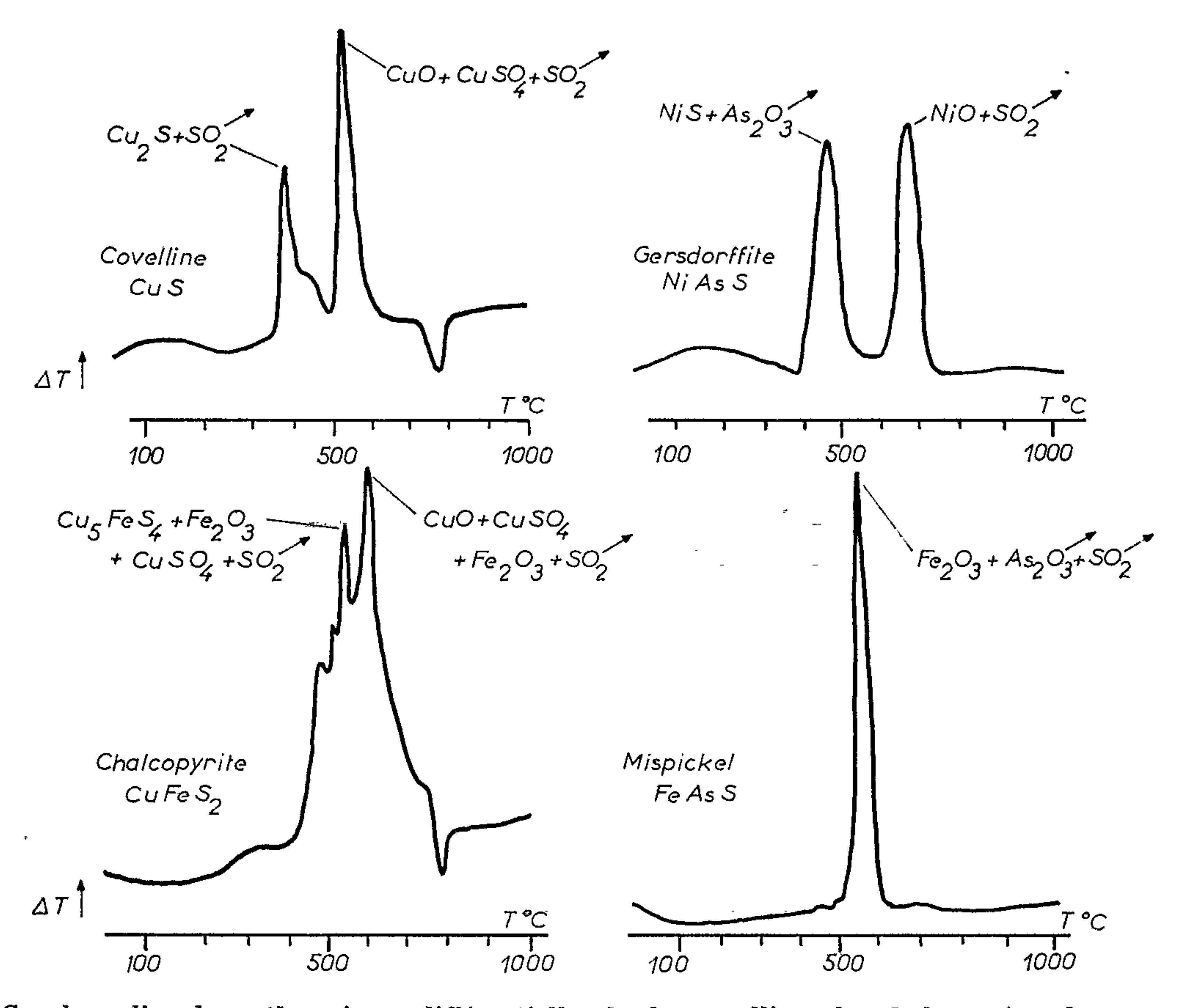
— La covelline, à 450°C, perd la moitié de son soufre pour donner de la chalcocite (*fig.*).

— La millérite, à 750°C, donne simultanément deux sulfures plus riches en nickel : Ni_7S_6 et Ni_3S_2.

— La nickeline, à 500°C est transformée en mauchérite : $Ni_{11}As_8$ (4).

Type 2. — Le métalloïde s'oxyde complètement et se volatilise, il reste le métal à l'état d'oxyde.

C'est le cas de tous les sulfures et arséniures de fer où il n'y a toujours qu'une seule réaction conduisant à l'hématite, Fe_2O_3. La figure donne à titre d'exemple la courbe du mispickel.



Courbes d'analyse thermique différentielle de la covelline, la chalcopyrite, la gersdorffite, et le mispickel. En face de chaque crochet exothermique, on a indiqué les produits d'oxydation formés.

Nota. — Les crochets endothermiques observés vers 800°C pour la covelline et la chalcopyrite correspondent à la décomposition du sulfate de cuivre.

Type 3. — Le métalloïde s'oxyde en un sulfate ou un arséniate. Nous en avons deux exemples :

— Au cours de l'oxydation des sulfures de cuivre, il y a toujours formation de sulfate : dans le cas de la chalcocite, par exemple, à 550°C on trouve $CuSO_4$ dans les produits formés. Cette réaction n'est pas pure. Il se produit en même temps une réaction du type 2, et on l'obtient, avec le sulfate, de l'oxyde CuO (*fig.*).

— De même, dans les produits d'oxydation de la nickeline, à 800°C, on trouve un arséniate $Ni_3As_2O_8$ à côté de l'oxyde NiO.

Type 4. — Ce type s'observe dans les minéraux contenant à la fois de l'arsenic et du soufre. L'arsenic s'oxyde avant le soufre et se volatilise complètement. Il reste un sulfure.

C'est le cas de la gersdorffite : à 450°C, il reste un sulfure de nickel, NiS hexagonal (*fig.*).

Type 5. — C'est un type analogue au précédent, mais où l'oxydation sélective intéresse l'un des deux métaux présents dans le même minéral.

Nous en avons un exemple dans le cas de la chalcopyrite : le fer s'oxyde plus rapidement que le cuivre et, à 500°C, il se forme un sulfure plus riche en cuivre, la bornite. Cette réaction se complique alors d'une réaction du type 3 : à côté de la bornite et de l'hématite, on trouve du sulfate de cuivre (*fig.*).

Ces cinq types de réactions d'oxydation expliquent tous les crochets exothermiques importants que nous avons pu observer sur les courbes d'analyse thermique différentielle des sulfures et arséniures de cuivre, fer et nickel que nous avons étudiés.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) G. SABATIER, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 79, 1956, p. 172.

(2) I. ASENSIO et G. SABATIER, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 1958, p. 12.

(3) C. LÉVY, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 81, 1958, p. 29.

(4) S. CAILLÈRE, J. AVIAS et J. FALGUEIRETTES, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 84, 1961, p. 9.

(*Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie,*
Faculté des Sciences de Paris.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une nouvelle étape dans la purification de l'aluminium par « zone fondue » obtenue à partir d'un aluminium d'électrolyse en milieu organique.* Note (*) de MM. **Gilles Revel** et **Philippe Albert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente nous avons montré les différents perfectionnements apportés à la méthode de la purification par « zone fondue ». Dans cette nouvelle Note nous montrons qu'on peut obtenir un métal exempt de certaines impuretés dont l'élimination est pratiquement impossible par la méthode de la « zone fondue » en prenant comme métal de départ un aluminium nouveau préparé par électrolyse en milieu organique.

La méthode de la « zone fondue » appliquée à l'aluminium de double électrolyse permet d'obtenir une nouvelle purification. Cependant, à partir de chaque qualité de métal, nous atteignons un taux de pureté qui ne peut plus être dépassé en poursuivant ce mode de traitement. Ce taux de pureté limite est dû à la présence dans le métal de départ de certaines impuretés qui ne peuvent s'éliminer pratiquement par « zone fondue ».

Des analyses faites par radioactivation ([1]), le long des barreaux d'aluminium purifiés au moyen de cette méthode, nous permettent de connaître le comportement d'un grand nombre de ces impuretés au cours du traitement. Ces analyses portent sur une soixantaine d'éléments. Dans le tableau I, nous avons relevé les concentrations des impuretés principales de trois métaux de départ et d'un aluminium purifié par « zone fondue » (prélèvement fait à 100 mm de la tête du barreau). Les aluminiums A et B sont obtenus par la méthode de la double électrolyse classique, l'aluminium C est un métal obtenu par électrolyse en milieu organique selon un procédé récent [([2]), ([3])]. L'aluminium de zone fondue a été obtenu à partir du métal A dans des conditions définies dans une Note précédente ([4]).

La possibilité d'éliminer les différentes impuretés considérées, est liée à leur coefficient de partage exprimé par le rapport des solubilités en phases solide et liquide de l'aluminium. Ainsi nous pouvons distinguer les impuretés dont le coefficient de partage est inférieur, voisin ou supérieur à l'unité. Les impuretés dont le coefficient de partage est très inférieur à l'unité (cuivre, fer, silicium, antimoine, etc.) sont drainées vers la queue des lingots par la zone liquide et, en général, leur élimination de la partie centrale des lingots est satisfaisante. Par exemple, à 100 mm de la tête il y a environ 2 500 fois moins de cuivre que dans le métal de départ ($K_{Cu} = 0{,}14$). Par contre, les impuretés dont le coefficient de partage est voisin de l'unité (manganèse, scandium, etc.) s'éliminent très mal même pour de très faibles vitesses de déplacement de la zone liquide.

Quant aux impuretés dont le coefficient de partage est supérieur à l'unité (chrome, tungstène, molybdène, vanadium, etc.), elles migrent

généralement vers la tête des barreaux, mais cette migration ne se produit qu'aux très faibles vitesses de déplacement de la zone et l'on constate que, même dans ces conditions, les concentrations de ces éléments sont du même ordre dans la partie centrale des lingots purifiés et dans le métal initial.

TABLEAU I.

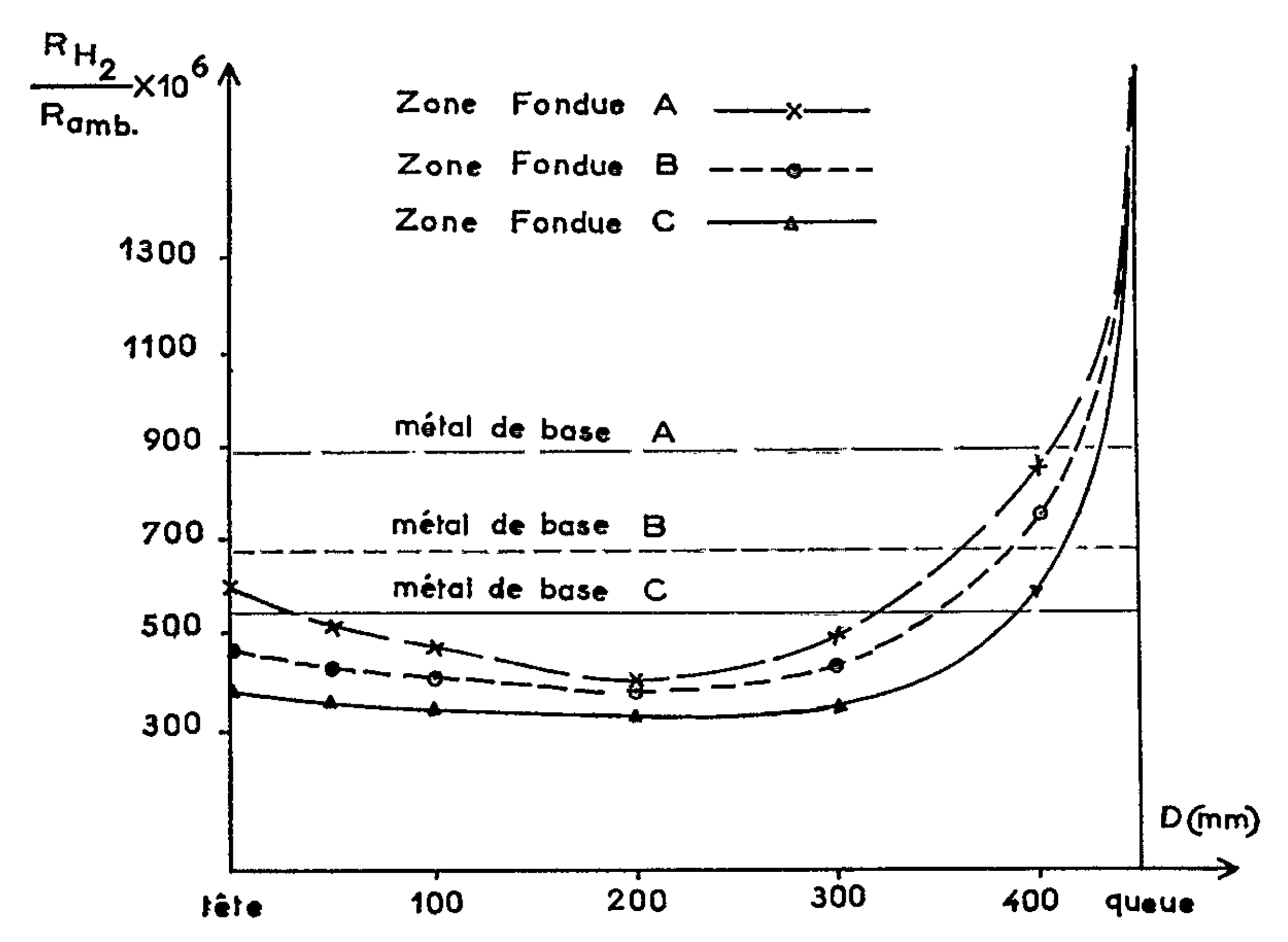
Impuretés.	Métal de base. A.	B.	C.	Métal de zone fondue obtenu à partir de A.
Cuivre	1,2-1,9	0,38	0,24	0,0006
Fer	1,8-2,3-2,7	1,5	0,56	≦0,05
Silicium	6,15-7,3	1,25	0,5	0,15
Antimoine	0,13-0,17	0,6	0,06	≦0,0001
Gallium	0,010	0,005	0,133	≦0,001
Zinc	0,05	0,015	0,06	≦0,01
Sodium	≦0,2	≦0,2	2,5 à 3	≦0,01
Sélénium	0,003	0,007	≦0,001	0,002
Manganèse	0,05	0,007	0,008	0,033
Scandium	0,16 -0,35	0,08	0,0034	0,12 -0,18
Hafnium	0,004-0,003	0,001	0,0008	0,002-0,008
Zirconium	0,075-0,007	≦0,01	0,04	≦0,01
Chrome	0,012-0,020	0,07-0,11	0,004	0,009
Tungstène	≦0,002	≦0,0006	≦0,001	0,0017
Molybdène	≦0,005	≦0,02	≦0,01	≦0,01

Enfin, nous distinguerons les impuretés telles que le sodium, le zinc, le cadmium qui s'éliminent non seulement par zone fondue, mais encore au cours des traitements sous vide. Même en concentration relativement importante ces impuretés sont peu gênantes.

Il est donc primordial de connaître avec précision la composition des aluminiums à purifier; de manière à sélectionner ceux qui contiennent le moins d'impuretés s'éliminant difficilement ou très partiellement par « zone fondue ».

Jusqu'à ces dernières années, nous traitions par « zone fondue » des aluminiums de double électrolyse classique selon les procédés aux trois couches, ces aluminiums étant les plus purs fournis par l'industrie. Récemment, nous avons pu disposer d'un métal obtenu par un nouveau procédé d'électrolyse en milieu organique ([4]). Ce métal est non seulement plus pur que les précédents, mais encore ses teneurs en scandium, sélénium, chrome, tungstène, molybdène et hafnium sont plus faibles que celles de nos aluminiums obtenus jusqu'alors par « zone fondue ». Il nous a donc semblé intéressant de purifier cet aluminium (métal C) par « zone fondue » et de comparer les résultats obtenus à ceux donnés par deux aluminiums de double électrolyse classique (métaux A et B) soumis à un traitement identique. Ce traitement de purification a consisté en dix passages de zone à 20 mm/h, le premier passage étant fait sous vide et les suivants sous pression réduite d'argon.

La pureté le long des barreaux traités a été évaluée par mesure de la résistivité électrique à la température de l'hydrogène liquide faite sur différents prélèvements. La comparaison des courbes exprimant la variation du rapport de la résistivité à la température de l'hydrogène liquide (20,4°K), à la résistivité à la température ambiante (293°K) en fonction de la position le long du barreau, montre que le traitement du métal C donne l'aluminium *le plus pur* (*figure*).



Mesures de la résistivité électrique de différents échantillons d'aluminium pur et de prélèvements effectués sur des barreaux de ces métaux purifiés par 10 passages de zone fondue à 20 mm/h.

Dans la partie centrale du barreau, cet aluminium présente un rapport de résistivité : $\rho_{20,4°K}/\rho_{293°K}$ égal à 330.10^{-6}. Cette valeur est inférieure à celles que nous obtenons en purifiant les métaux de double électrolyse classique même après dix passages supplémentaires de zone à 5 mm/h ([4]). Par exemple le métal de zone fondue dont nous donnons l'analyse présente un rapport de résistivité $\rho_{20,4°K}/\rho_{293°K}$ égal à 370.10^{-6}.

En achevant le cycle complet de purification par zone fondue du métal C, nous pensons obtenir un aluminium de pureté plus grande encore. Ce métal permettra d'approfondir l'étude de l'influence de très petites quantités d'impuretés sur les propriétés de l'aluminium pur.

Remarques de M. **Georges Chaudron**
au sujet de la Note précédente.

Cette nouvelle publication sur la purification très poussée des métaux montre, une fois de plus, l'intérêt que présente le choix du métal initial. C'est ainsi que, dans la purification du fer par la méthode de la zone

fondue, on ne peut séparer du fer ni le nickel ni le molybdéne qui possèdent des coefficients de partage trop voisins de 1; on doit donc éliminer ces éléments à partir du sel de fer initial ([5]).

L'emploi dans le présent travail d'un aluminium préparé par électrolyse en milieu organique montre que ce métal n'a pas les mêmes impuretés que l'aluminium industriel de double électrolyse, et, en particulier, il est pur en scandium; de plus, il présente un degré de pureté global plus élevé, ce qui est indiqué par la résistivité la plus faible à basse température.

On peut donc penser que ce métal permettra de progresser nettement dans l'étude des impuretés efficaces de l'aluminium; autrement dit dans le problème des oligo-éléments.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

([1]) F. Montariol, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 477 et *Rev. Mét.*, 50, 1953, p. 768; F. Montariol, R. Reich, Ph. Albert et G. Chaudron, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 815; Ph. Albert, *Colloque International : Nouvelles propriétés physiques et chimiques des métaux de très haute pureté*, Paris, 1959, p. 11-43. (Éditeur Centre National de la Recherche Scientifique); N. Deschamps, A. Lœillot et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 682.

([2]) K. Ziegler et H. Lehmkechl, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 283, 1956, p. 414-424.

([3]) A. Bohn, H. C. Ginsberg et W. Reuter, *Aluminium* (All.), mai 1961, p. 267-273.

([4]) G. Revel et Ph. Albert, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2101.

([5]) G. Blanc, Simone Bernard et J. Talbot, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1457.

(Laboratoire de Vitry du C. N. R. S.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la synthèse de copolymères fluorescents à partir d'un copolymère styrène-anhydride maléique.* Note (*) de MM. **Jean Petit** et **Leszek Strzelecki**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de copolymères styrène-perchlorate de diméthyl-2.4 propénoïque-6 pyrylium et styrène-perchlorate de diphényl-2.4 propénoïque-6 pyrylium par réaction de l'oxyde de mésityle, ou de la dypnone sur le copolymère styrène-anhydride maléique, en présence d'acide perchlorique. Les copolymères obtenus sont fluorescents à l'état solide (1).

Nous avons envisagé la possibilité de synthèse des composés macromoléculaires fluorescents à partir des copolymères d'anhydride maléique qui ont fait déjà l'objet de nos études (2). La fluorescence étant une des propriétés caractéristiques de nombreux sels de pyrylium, nous avons cherché à synthétiser leurs cations à partir des copolymères d'anhydride maléique.

Parmi les méthodes de préparation de ces sels, celles qui utilisent comme matière première l'anhydride acétique conduisent aux cations : méthyl-2 pyrylium. Ainsi Dilthey (3) a préparé le tétrachloroferrate de méthyl-2 diphényl-4.6 pyrylium à partir de l'anhydride acétique, de l'acétophénone et du chlorure ferrique. Cette même synthèse peut être effectuée à partir de la dypnone (diphényl-1.3 butène-2 one-1) et de l'anhydride acétique (4); la dypnone est, en fait, le produit intermédiaire dans la synthèse précédente. Les acides forts et, en particulier, l'acide perchlorique peuvent être utilisés comme agents de condensation dans le même type de synthèses. Diels et Alder (5) et Kaiser (6) ont préparé le perchlorate de triméthyl-2.4.6 pyrylium à partir de l'anhydride acétique et de l'oxyde de mésityle.

Il était intéressant de vérifier si d'autres anhydrides, en particulier les anhydrides cycliques, tels que l'anhydride succinique (composé très voisin des groupes actifs des copolymères étudiés) donnaient la même réaction.

Il s'agirait, en effet, des préparations des cations pyrylium (I) à partir des cétones du type (II) :

R

R ⊕ O $CH_2—CH_2—CO\,OH$

(I)

$R—C(=O)—CH=C(R)—CH_3$

(II)

Les essais ont été effectués avec de l'oxyde de mésityle et avec la dypnone. Dans le cas de l'oxyde de mésityle nous avons obtenu des solutions avec une forte fluorescence verte, mais l'extrême solubilité du perchlorate de diméthyl-2.4 propanoïque-6 pyrylium supposé ne nous a

pas permis pour le moment d'isoler ce produit. L'action de la dypnone sur l'anhydride succinique en présence de l'acide perchlorique donne un produit cristallin, jaune verdâtre dont les solutions acétoniques présentent une forte fluorescence bleue. Après plusieurs essais nous pouvons supposer que ce produit constitue un mélange de deux produits, donc (III) serait le perchlorate et (IV) serait une bétaïne :

$CH_2—CH_2—COOH$; ClO_4^- (III)

$CH_2—CH_2—CO\,O^-$ (IV)

Pour étudier les sels de pyrylium obtenus, nous avons préparé deux dérivés caractéristiques : une pyridine (V) et une cyanine (VI). Dans les deux cas, nous avons obtenu les produits décarboxylés :

$CH_2—CH_3$

[(V) F 139-140°C]

CH_3 ; ClO_4^- ⟷ CH_3 ; ClO_4^-

[(VI) F 148-149°C]

En revanche, la synthèse des cations de pyrylium sur les copolymères de l'anhydride maléique donne des résultats très satisfaisants.

Le copolymère styrène-anhydride maléique utilisé dans ces réactions avait la composition molaire suivante : styrène, 51 ; anhydride maléique, 49. La réaction de ce copolymère avec l'oxyde de mésityle et l'acide perchlorique conduit au copolymère styrène-perchlorate de diméthyl-2.4 propénoïque-6 pyrylium (VII). Le copolymère styrène-anhydride maléique a été placé dans l'acide acétique glacial et refroidi dans la glace. La quantité stœchiométrique d'acide perchlorique à 65 % a d'abord été introduite goutte à goutte, puis la solution acétique d'oxyde de mesityle en quantité double de la stœchiométrie. Le mélange réactionnel a été agité jusqu'à température ambiante, chauffé très lentement jusqu'à 70°C et maintenu 2 h à cette température. Le copolymère a été précipité par l'éther, purifié par dissolution dans l'acétone, filtration et reprécipitation dans l'éther.

$[—CH—CH_2—CH—CH—]_n$; C_6H_5 ; $C{=}O$, OH ; H_3C, CH_3 ; ClO_4^-

(VII)

Ce corps, sous forme d'une poudre beige, est soluble dans l'acétone et dans la méthyléthylcétone à froid et dans l'acide acétique à chaud; il est insoluble dans l'eau, l'hexane, l'éther, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le dichloro-1.2 éthane. Les solutions acétoniques de ce copolymère présentent une fluorescence verte. Par évaporation, la pellicule transparente obtenue donne à la lumière ultraviolette une fluorescence jaune verdâtre.

Analyse élémentaire : calculé % pour un rendement topochimique égal à 88 % : C 57,89; H 5,03; Cl 8,52; trouvé %, C 57,92; H 5,29; Cl 8,58; F 271-276°C.

La réaction du copolymère styrène-anhydride maléique avec la dypnone et l'acide perchlorique conduit au copolymère styrène-perchlorate de diphényl-2.4 propénoïque-6 pyrylium (VIII). L'ensemble de la réaction a été conduit comme dans le cas précédent, toutefois la température a été de 80°C :

$$\left[-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(COOH)-CH(\text{pyrylium: } 2,6\text{-}C_6H_5,\ O^{\oplus})- \right]_n \quad ClO_4^-$$

(VIII)

Ce corps, sous forme d'une poudre vert clair, est soluble dans l'acétone et dans la méthylcétone à froid et dans l'acide acétique à chaud. Il est insoluble dans l'eau, l'hexane, l'éther, le benzène, le chloroforme, le tétrachlorure de carbone et le dichloro-1.2 éthane. Les solutions acétoniques jaunes verdâtres de ce copolymère présentent une forte fluorescence bleue. Le copolymère (VIII) forme une pellicule transparente, jaunâtre qui donne à la lumière ultraviolette et à la lumière visible une forte fluorescence bleue.

Analyse élémentaire : calculé % pour un rendement topochimique égal à 100 % : C 66,55; H 4,60; Cl 6,94; trouvé %, C 66,56; H 5,07; Cl 6,94; F 268-271°C.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) Recherches effectuées avec l'aide de la Fondation Joliot-Curie.

(2) J. Petit et L. Strzelecki, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2691; 254, 1962, p. 489; 255, 1962, p. 683.

(3) M. Dilthey, *J. prakt. Chem.*, (2), 94, 1916, p. 72.

(4) M. Simalty, Communication personnelle.

(5) O. Diels et K. Alder, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 60, 1927, p. 722.

(6) H. Kaiser, *Thèse*, Marburg-L, 1959.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcoylation sélective des trois classes d'alcools acétyléniques : protection de l'hydroxyle au moyen du lithium.* Note (*) de

MM. **Michel Duchon d'Engenières, Marcel Miocque** et **Jean-Albert Gautier**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude méthodique de l'alcoylation des alcools acétyléniques a mis en évidence l'inertie des alcoolates de lithium dans l'ammoniac liquide. Il en résulte la possibilité d'alcoyler sélectivement les alcools acétyléniques des trois classes en les traitant dans l'ammoniac liquide par l'amidure de lithium, puis un halogénure d'alcoyle, sans qu'il soit besoin de protéger l'hydroxyle par un réactif accessoire.

Les dérivés métalliques des alcools acétyléniques peuvent réagir diversement dans l'ammoniac liquide lorsqu'on leur oppose des molécules halogénées, et nous avons fait connaître naguère les résultats observés lors de l'étude d'un alcool tertiaire acétylénique [(1), (2)].

Les particularités observées nous ont incités à étendre cette étude à des alcools acétyléniques secondaires et primaires. L'objet de la présente Note est précisément de comparer le comportement des trois classes d'alcools dans des conditions identiques et de proposer, à défaut d'une explication générale, quelques règles d'intérêt pratique.

Notre expérimentation a porté sur les dérivés mono ou bimétalliques issus de l'action de 1 ou 2 moles d'amidure sur 1 mole d'alcool acétylénique dans l'ammoniac liquide (2) :

$$\underset{R'}{\overset{R}{>}}C\begin{matrix}C\equiv CH\\ OH\end{matrix} \xrightarrow{NH_2Mé} \underset{(A)}{\underset{R'}{\overset{R}{>}}C\begin{matrix}C\equiv CH\\ OMé\end{matrix}} \xrightarrow{NH_2Mé} \underset{(B)}{\underset{R'}{\overset{R}{>}}C\begin{matrix}C\equiv C-Mé\\ OMé\end{matrix}}$$

(I)

Ils ont été opposés à des bromures d'alcoyles simples tels que Br C_4H_9, ou plus complexes tels que les dérivés chlorobromés Br—$(CH_2)_n$—Cl ($n = 3, 4, 5, 6, 10$). A propos de ces derniers, il convient de rappeler l'inertie de l'atome de chlore dans l'ammoniac liquide : il n'a jamais manifesté ici de réactivité propre, se bornant à influencer le comportement de l'atome de brome lorsque celui-ci était assez rapproché.

La réaction entre l'alcoolate acétylure alcalin et le dérivé bromé peut emprunter les voies suivantes :

1° *Réaction d'élimination de* 1 mole *d'acide bromhydrique*, imputable surtout à la fonction alcoolate [(1), (2), (3)] et conduisant à des éthyléniques :

$$Br-CH_2-CH_2-R \xrightarrow{-HBr} H_2C=CH-R$$

$$[R = CH_3-CH_2- \text{ ou } Cl-(CH_2)_m- \,;\; m = 1, 2, 3, 4, 8].$$

(II)

2° *Réactions de substitution.* — Les dérivés monométalliques (I A) ne peuvent évidemment conduire qu'aux éthers oxydes (III), tandis

que les alcoolates acétylures (I B) peuvent réagir par leur fonction alcoolate (III), leur fonction acétylure (IV), ou par les deux à la fois (V) :

$$\underset{\text{(III)}}{\overset{R\diagdown\quad\diagup C\equiv CH}{\underset{R'\diagup\quad\diagdown O-R''}{C}}}\qquad\underset{\text{(IV)}}{\overset{R\diagdown\quad\diagup C\equiv C-R''}{\underset{R'\diagup\quad\diagdown OH}{C}}}\qquad\underset{\text{(V)}}{\overset{R\diagdown\quad\diagup C\equiv C-R''}{\underset{R'\diagup\quad\diagdown O-R''}{C}}}$$

Sans donner ici le détail des résultats, on peut tenter de les résumer ainsi :

1° *La réaction d'élimination* (II) est toujours plus marquée avec les alcools tertiaires qu'avec les alcools secondaires et primaires. Elle est très développée avec les alcoolates de potassium, un peu moins avec les alcoolates de sodium, et pratiquement inexistante avec les alcoolates de lithium.

Outre ces deux facteurs liés à la basicité de l'alcoolate : classe de l'alcool et nature du métal, on remarque l'influence de la structure de l'halogénure antagoniste : alors que $Br-(CH_2)_3-Cl$ perd facilement 1 mole de BrH, les halogénures banaux tels que BrC_4H_9 se montrent, à cet égard, plus résistants et restent disponibles pour d'autres réactions.

2° *La substitution à l'oxygène* (III), impossible avec les alcoolates lithiens, devient appréciable avec les alcoolates de sodium et surtout de potassium, à condition, bien entendu, que l'halogénure n'ait pas subi de déshydrohalogénation. Les meilleurs rendements en éthers oxydes sont alors obtenus à partir des alcools primaires, puis secondaires, et enfin tertiaires.

3° *La substitution sélective au carbone* (IV), concurrencée par les réactions de la fonction alcool, n'a donc de chance de s'effectuer convenablement qu'à partir d'un dérivé lithien [schéma (I B); Mé = Li], puisque sa fonction alcoolate reste passive

$$\overset{R\diagdown\quad\diagup C\equiv C-Li}{\underset{R'\diagup\quad\diagdown O-Li}{C}}\xrightarrow{BrR''}\overset{R\diagdown\quad\diagup C\equiv C-R''}{\underset{R'\diagup\quad\diagdown OH}{C}}$$

La réaction se réalise facilement dans la pratique : à 1 mole d'alcool acétylénique dans NH_3 liquide, on opposera 2 moles d'amidure de lithium puis 1 mole de dérivé halogéné [2].

Cette alcoylation sélective a été appliquée aux trois classes d'alcools acétyléniques avec des rendements convenables, ainsi que le prouvent quelques exemples :

R.	R'.	R".	Rdt (%).	É (°C/mm Hg).
CH_3	C_2H_5	$-(CH_2)_3-Cl$	48	$84/_{0,6}$
H	C_2H_5	$-(CH_2)_3-Cl$	50	$125/_{15}$
H	H	$-(CH_2)_3-Cl$	55	$121/_{15}$
H	H	$-(CH_2)_6-Cl$	80	$114/_{0,4}$
H	H	$-C_4H_9$	80	$87/_{15}$

Des résultats plus détaillés seront consignés dans un autre recueil.

Ces acquisitions ne sont pas sans présenter des incidences pratiques intéressantes. Le blocage des hydroxyles dans les molécules plurifonctionnelles est généralement tenu pour indispensable et Normant insistait récemment dans une Revue documentée sur les progrès de la Chimie organique, sur l'intérêt des réactifs protecteurs tels que le dihydropyranne (4). On semble bien viser par ce moyen à prévenir la formation d'éther oxyde (plus difficile d'ailleurs qu'on ne le pense généralement) et surtout les réactions d'élimination (qui, elles, s'observent très régulièrement). L'inertie des alcoolates lithiens dans l'ammoniac liquide constitue un mode d'inactivation spontanée applicable aux trois classes d'alcools; elle permet, grâce à la suppression du blocage, une simplification opératoire et nous paraît ouvrir de nouvelles possibilités dans le domaine des réactions sélectives.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) J.-A. GAUTIER, M. MIOCQUE et M. DUCHON D'ENGENIÈRES, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1466.

(2) J.-A. GAUTIER, M. MIOCQUE et M. DUCHON D'ENGENIÈRES, *Bull.*, 1963, p. 1368.

(3) B. TCHOUBAR et M. VERRIER, *Bull.*, 1960, p. 2151.

(4) H. NORMANT, *Bull.*, 1963, p. 938.

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de benzo-1.2 tropol-4 ones-5 substituées à partir d'o-phtalaldéhydes substitués.* Note (*) de MM. **Michel Kerfanto** et **Jean-Pierre Quentin**, présentée par M. Marcel Delépine.

On définit un système de nomenclature non équivoque pour les benzotropolones. Les benzo-1.2 tropol-4 ones-5 substituées sont préparées par condensation, en milieu basique, de la méthoxyacétone sur des o-phtalaldéhydes substitués, condensation suivie d'une hydrolyse en milieu bromhydrique.

La nomenclature utilisée pour les benzotropolones varie suivant les auteurs, et ne permet pas de définir de façon non ambiguë la position des substituants ([1]). Nous inspirant des règles émises par la Commission de Nomenclature pour la Chimie organique ([2]), nous proposons le numérotage suivant :

Benzo-1.2 tropol-4 one-3. Benzo-1.2 tropol-4 one-5.

Les o-phtalaldéhydes sont synthétisés par la méthode élaborée par l'un d'entre nous ([3]) : partant d'o-xylènes substitués, on prépare les α, α, α', α'-tétrabromo o-xylènes par action directe du brome à la lumière ultraviolette; la morpholine utilisée en excès transforme les composés bromés en produits gem-di-(N-morpholinés) qui, par hydrolyse chlorhydrique, conduisent aux o-phtalaldéhydes avec de bons rendements ([4]).

L'o-phtalaldéhyde, en milieu basique, donne avec l'acétol la benzo-1.2 tropol-4 one-5 ([5]). Si l'on remplace l'acétol par un éther dérivé, par exemple la méthoxyacétone ou la phénoxyacétone, on améliore sensiblement les rendements ([6]). Le produit obtenu est l'éther de la benzotropolone. L'hydrolyse par l'acide bromhydrique à 40 % libère la benzotropolone.

Lorsque la molécule d'o-phtalaldéhyde substitué est dissymétrique, on peut attribuer deux formules isomères à la benzotropolone correspondante.

Ce problème, que nous étudions actuellement, ne peut être résolu que par la connaissance précise du mécanisme de la réaction.

Tarbell et Bill ([6]) avaient réalisé la condensation de l'*o*-phtalaldéhyde sur la méthoxyacétone en milieu aqueux, mais les *o*-phtalaldéhydes substitués utilisés (Cl-4, Br-4, di-Cl-4.5), étant peu solubles dans l'eau, le solvant est un mélange hydrométhanolique.

1. *Benzo*-1.2 *méthoxy*-4 *tropones*-5. — La méthoxyacétone est obtenue par oxydation humide du méthoxy-1 propanol-2, par l'acide chromique, à température ambiante.

Les *o*-phtalaldéhydes sont dissous dans un mélange hydrométhanolique à 50 % environ, dans lequel on ajoute la méthoxyacétone. Puis on additionne goutte à goutte une solution méthanolique de soude sous agitation. Cette agitation est poursuivie ensuite jusqu'à ce que la solution ne renferme plus d'*o*-phtalaldéhyde, ce qu'on vérifie par le test de Thiele et Winter ([7]).

Les benzo-1.2 méthoxy-4 tropones-5, extraites par l'éther, sont recristallisées dans l'éther butylique. Ce sont des composés se présentant sous forme de fins cristaux de couleur jaune clair. Les rendements sont de l'ordre de 40 %.

— R (ou R') = Br, R' (ou R) = H. F 159-160°C. Analyse : $C_{12}H_9O_2Br$, calculé %, C 54,34; H 3,40; O 12,07; Br 30,19; trouvé %, C 54,31; H 3,59; O 12,22; Br 30,34.

— R (ou R') = Cl, R' (ou R) = H. F 154-156°C. Analyse : $C_{12}H_9O_2Cl$, calculé %, C 65,31; H 4,08; O 14,51; Cl 16,10; trouvé %, C 64,96; H 3,79; O 15,06; Cl 16,07.

— R = R' = Cl. Se sublime vers 210°C. Analyse : $C_{12}H_8O_2Cl_2$, calculé %, C 56,47; H 3,14; O 12,55; Cl 27,84; trouvé %, C 56,23; H 3,40; O 12,78; Cl 27,54.

2. *Benzo*-1.2 *tropol*-4 *ones*-5. — On dissout le composé méthoxylé dans l'acide bromhydrique à 40 %, à chaud. On chauffe à reflux pendant environ 6 h. Après avoir refroidi et dilué la solution, on procède à une extraction à l'éther, puis après avoir précipité le sel de potassium par traitement à la potasse diluée, on libère à nouveau la benzotropolone qu'on extrait par l'éther. Les composés sont recristallisés dans un mélange éther-éther de pétrole. Les rendements, variables suivant la substitution, sont signalés pour chacun des produits.

— R (ou R') = Br, R' (ou R) = H. Rdt 80 %. F 184°C. Analyse : $C_{11}H_7O_2Br$, calculé %, C 52,58; H 2,78; O 12,74; Br 31,87; trouvé %, C 52,55; H 2,87; O 12,89; Br 32,02.

— R (ou R') = Cl, R' (ou R) = H. Rdt 82 %. F 180°C (se sublime à partir de 150°C environ). Analyse : $C_{11}H_7O_2Cl$, calculé %, C 63,92; H 3,38; O 15,49; Cl 17,19; trouvé %, C 63,82; H 3,62; O 15,66; Cl 17,39.

— R = R′ = Cl. Rdt 68 %. Se sublime à une température supérieure à 240°C. Analyse : $C_{11}H_6O_2Cl_2$; calculé %, C 54,77; H 2,49; O 13,28; Cl 29,46; trouvé %, C 54,46; H 2,63; O 13,09; Cl 29,61.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) M. Kerfanto, *Bull. Soc. Scientifique de Bretagne*, 31, 1956, p. 134.
(2) *Règles de Nomenclature pour la Chimie organique* (*Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1234).
(3) M. Kerfanto, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3457.
(4) M. Kerfanto, *Thèses*, Série B, n° 12, Rennes, novembre 1962, p. 60.
(5) D. S. Tarbell, G. P. Scott et A. D. Kemp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 379.
(6) D. S. Tarbell et J. C. Bill, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1234.
(7) Thiele et Winter, *Ann. Chem.*, 311, 1900, p. 260.

(*Laboratoire de Chimie organique
de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'alcools secondaires γ, ζ-diéthyléniques*. Note (*) de MM. **Jean Colonge** et **Jean Buendia**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le dérivé tétrahydropyrannylé du bromo-1 hexène-1 ol-5 réagit avec le magnésium, en présence de tétrahydrofuranne; ce magnésien est ensuite traité par des chlorures allyliques; après hydrolyse, on obtient des alcools secondaires diéthyléniques.

La formation de composés magnésiens à partir d'alcools halogénés saturés est possible si la fonction alcool est protégée sous forme d'éther-oxyde $R—O—(CH_2)_n—X$ ou encore sous forme d'acétal (I) grâce au dihydropyranne [1]. Avec les éthers-oxydes précédents, les magnésiens se forment si n est égal ou supérieur à 3; par contre, avec les acétals (I), il faut que n soit égal ou supérieur à 4, car, pour $n = 3$, nous n'avons constaté aucune action avec le magnésium, tandis que Crisan [2], pour $n = 4$ et nous-mêmes [3] pour $n = 5$ et 6, avons obtenu les magnésiens correspondants.

Nous avons cherché à étendre le champ d'application des composés acétaliques (I) à ceux dérivés d'alcools ayant un atome d'halogène en position vinylique et plus spécialement à (II) qui dérive du *bromo*-1 *hexène*-1 *ol*-5 (III) (le dérivé chloré correspondant plus facile à préparer ne réagit pas avec le magnésium). En traitant le magnésien de (II) par les chlorures d'allyle et de méthallyle, on obtient les acétals (IV) qui sont ensuite hydrolysés, en milieu acide, avec libération des alcools secondaires γ, ζ-diéthyléniques (V).

La préparation de (III) emprunte la voie suivante : le dibromo-1.3 propène est condensé avec le dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle en ester (VI) qu'on saponifie et décarboxyle, selon [4], en cétone (VII); cette dernière est ensuite réduite en alcool (VIII) par l'hydrure de lithium-aluminium.

Notons, qu'au cours de l'action du magnésium sur (II), il se fait accessoirement, avec un rendement de 10-15 %, le produit de duplication (VIII).

L'alcool (V, $R = CH_3$) est isomère de position du linalol et du géraniol; il possède une couleur verte et rosée.

Les deux alcools (V) préparés ont une double liaison interne qui est trans (le dibromopropène de départ est trans) car les spectres infrarouges montrent une bande à 970 cm^{-1}.

$$\text{(I)}\quad C_5H_9O—O—(CH_2)_n—Cl \qquad \text{(II)}\quad C_5H_9O—O—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—CH=CHBr$$

$$\text{(III)}\quad CH_3—CHOH—CH_2—CH_2—CH=CHBr$$

(tétrahydropyrannyl)O—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_2—C(R)=CH_2
(IV)

CH_3—CHOH—CH_2—CH_2—CH=CH—CH_2—C(R)=CH_2
(V)

CH_3—CO—CH($COOC_2H_5$)—CH_2—CH=CHBr
(VI)

CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH=CHBr
(VII)

(tétrahydropyrannyl)O—CH(CH_3)—CH_2—CH_2—CH=CH—CH=CH—CH_2—CH_2—CH(CH_3)—O(tétrahydropyrannyl)
(VIII)

Bromo-1 *hexène*-1 *ol*-5 $C_6H_{11}OBr$ (III) : Réduction de la cétone (VII) par l'hydrure de lithium-aluminium; Rdt 85 %; liquide, $É_{2,5}$ 80-84°; d_4^{25} 1,334; n_D^{25} 1,4870.

(*α-tétrahydropyrannyloxy*)-5 *bromo*-1 *hexène*-1 $C_{11}H_{19}O_2Br$ (II) : Liquide, $É_{1,5}$ 110-113°; d_4^{25} 1,230; n_D^{25} 1,4832; Rdt 90 %.

(*α-tétrahydropyrannyloxy*)-8 *nonadiène*-1.4 $C_{14}H_{24}O_2$ (IV, R = H) : Le magnésien de (II), préparé dans le tétrahydrofuranne, est traité par le chlorure d'allyle; Rdt 34 %; liquide, $É_2$ 109°; d_4^{25} 0,927; n_D^{25} 1,4630.

(*α-tétrahydropyrannyloxy*)-8 *méthyl*-2 *nonadiène*-1.4 $C_{15}H_{26}O_2$ (IV, R = CH_3) : Le magnésien de (II) est traité par le chlorure de méthallyle; Rdt 35 %; liquide, $É_{0,4}$ 88-89°; d_4^{25} 0,947; n_D^{25} 1,4740.

Nonadiène-1.4 *ol*-8 $C_9H_{16}O$ (V, R = H) : Le dérivé tétrahydropyrannylé est distillé sur acide phosphorique; Rdt 83 %; liquide, $É_{26}$ 103-105°; d_4^{25} 0,865; n_D^{25} 1,4580.

Méthyl-2 *nonadiène*-1.4 *ol*-8 $C_{10}H_{18}O$ (V, R = CH_3) : Distillation sur acide phosphorique du dérivé tétrahydropyrannylé correspondant; Rdt 75 %; liquide, $É_{14}$ 100-101°; d_4^{25} 0,882; n_D^{25} 1,4635.

Di-(α-tétrahydropyrannyloxy)-2.11 *dodécadiène*-5.7 $C_{22}H_{38}O_4$ (VIII) : Liquide visqueux, $É_1$ 164-166°; d_4^{25} 0,998; n_D^{25} 1,4900.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) H. B. Copelin (Du Pont de Nemours), U. S. P. n° 2.541.747, 1951; *Chem. Abst.*, 45, 1951, p. 5725.

(2) C. Crisan, *Ann. Chim.*, 1, 1956, p. 436.

(3) J. Colonge et J. Buendia, Expériences non publiées.

(4) S. Schoechter et B. La Forge, U. S. P. n° 2.574.500; *Chem. Abst.*, 46, 1952, p. 5078.

(*Faculté des Sciences, Chimie organique*, 1, *rue Raulin*, *Lyon*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir des alcoylhalogénogermanes.* Note (*) de MM. **Michel Lesbre**, **Jacques Satgé** et **Michel Massol**, présentée par M. Marcel Delépine.

Diverses molécules organogermaniques fonctionnellement substituées isolées à partir des alcoylhalogénogermanes $R_2(X)GeH$ conduisent par synthèse magnésienne et par action d'agents réducteurs comme $LiAlH_4$ à de nouveaux dérivés organiques du germanium.

Nous avons récemment signalé l'addition sans aucun catalyseur des dialcoylchlorogermanes sur la double liaison carbone-carbone de divers composés éthyléniques et notamment sur le chlorure d'allyle [1] :

$$R_2(Cl)GeH + H_2C{=}CH{-}CH_2Cl \rightarrow R_2(Cl)Ge{-}CH_2CH_2CH_2Cl \quad (\text{Rdt } 90\,\%).$$

Ces dérivés traités par les organomagnésiens conduisent aux chloro-3 propyltrialcoyl germanium :

$$R_2(Cl)Ge{-}CH_2CH_2CH_2Cl + RMgCl \rightarrow R_3Ge{-}CH_2CH_2CH_2Cl + MgCl_2.$$

L'action de l'ammoniac liquide en autoclave à 100° sur ces dérivés conduit à une molécule organogermanique renfermant une fonction amine primaire en γ du germanium :

$$(C_4H_9)_3{-}Ge{-}CH_2CH_2CH_2Cl + 2\,NH_3 \rightarrow (C_4H_9)_3{-}Ge{-}CH_2CH_2CH_2NH_2 + NH_4Cl.$$

Ce tributylgermyl-3 amino-1 propane obtenu avec un rendement de 60 % est identique (constantes physiques, spectre infrarouge) au produit d'addition du tributylgermane à l'allylamine [2] :

$$(C_4H_9)_3GeH + H_2C{=}CH{-}CH_2NH_2 \xrightarrow{H_2PtCl_6,\,6H_2O} (C_4H_9)_3{-}Ge{-}CH_2CH_2CH_2NH_2$$

Le magnésien du tributylchloro-3 propylgermanium condensé avec l'oxyde d'éthylène conduit en milieu éther-benzène au tributylgermyl-4 pentane-ol$_1$ (fonction alcool primaire en position δ du germanium),

$$(C_4H_9)_3{-}Ge{-}CH_2CH_2CH_2MgCl + H_2C{-}CH_2 \text{ (pont O)}$$
$$\rightarrow (C_4H_9)_3{-}Ge{-}CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH.$$

L'oxydation de $(C_4H_9)_3{-}Ge{-}CH_2CH_2CH_2MgCl$ en milieu éthéré conduit, après hydrolyse, au tributylgermyl-3 propane-ol$_1$: dérivé déjà isolé par addition du tributylgermane à l'alcool allylique [2] :

$$(C_4H_9)_3{-}Ge{-}CH_2CH_2CH_2MgCl \xrightarrow[H_2O]{O_2} (C_4H_9)_3{-}Ge{-}CH_2CH_2CH_2OH \quad (\text{Rdt } 50\,\%).$$

Le chlorure de méthylallyle comme le chlorure d'allyle s'additionne aux alcoylhalogénogermanes à 150° en tube scellé avec des rendements moyens de 80 % :

$$(C_4H_9)_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Ge}}-H + H_2C{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}-CH_2Cl \rightarrow (C_4H_9)_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Ge}}-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2Cl.$$

Nous avons déjà signalé l'addition de l'acrylonitrile au dibutylchlorogermane ([1]).

Le dérivé d'addition dont la structure linéaire a été établie par spectre R. M. N. réduit par $LiAlH_4$ conduit au dibutylamino-3 propylgermane, composé d'un type nouveau renfermant une fonction amine en γ du germanium et une liaison Ge—H :

$$(C_4H_9)_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Ge}}-CH_2CH_2CN \xrightarrow[\text{éther}]{LiAlH_4} (C_4H_9)_2-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{Ge}}-CH_2CH_2CH_2NH_2$$

(spectre infrarouge : Ge—H, 2 005 cm^{-1})

Le cyanure d'allyle s'additionne au diéthychlorogermane vers 150° :

$$(C_2H_5)_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Ge}}-H + H_2C{=}CH-CH_2CN \rightarrow (C_2H_5)_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Ge}}-CH_2CH_2CH_2CN \quad (\text{Rdt } 80\,\%).$$

Le cyano-1 diéthylchlorogermyl-3 propane réduit par $LiAlH_4$ donne le diéthyl amino-4 butylgermane (fonction amine en δ du germanium) :

$$(C_2H_5)_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Ge}}-CH_2CH_2CH_2CN \xrightarrow[\text{éther}]{LiAlH_4} (C_2H_5)_2-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{Ge}}-(CH_2)_4-NH_2 \quad (\text{Rdt } 70\,\%)$$

(spectre infrarouge : Ge—H, 2005 cm^{-1}).

Le cyano-1 diéthylchlorogermyl-3 propane traité par un excès de bromure d'éthylmagnésium conduit à la triéthylgermyl-3 propyléthylcétone (Rdt 40 %) :

$$(C_2H_5)_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Ge}}-CH_2CH_2CH_2CN \xrightarrow{C_2H_5MgBr} (C_2H_5)_3-Ge-CH_2CH_2CH_2-\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}-C_2H_5.$$

Cette cétone présente aux infrarouges une forte bande d'absorption à 1710 cm^{-1}; elle donne une dinitrophénylhydrazone (F 77°).

Analyses : $C_{18}H_{30}GeO_4N_4$, N %, calculé, 12,76; trouvé, 12,66.

Nous avons enfin confronté le dibutylchlorogermane à l'hexyne-1. La réaction est exothermique dès la température ordinaire et l'addition est quantitative après 2 h de chauffage à 80° :

$$(C_4H_9)_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Ge}}-H + HC{\equiv}C-(CH_2)_3-CH_3 \rightarrow (C_4H_9)_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{Ge}}-CH{=}CH-(CH_2)_3-CH_3.$$

	Formules brutes.	É (°C/mm).	n_D^{20}.	d_4^{20}.	C% calc.	C% tr.	H% calc.	H% tr.	Cl% calc.	Cl% tr.
$(C_4H_9)_3-Ge-CH_2CH_2CH_2Cl$	$(C_{15}H_{33}ClGe)$	158/10	1,4701	1,0148	56,04	56,55	10,35	10,35	11,03	11,05
$(C_4H_9)_2-Ge(Cl)-CH_2-CH(CH_3)-CH_2Cl$	$(C_{12}H_{26}Cl_2Ge)$	161/10	1,4820	1,1427	45,92	46,04	8,35	8,37	22,59	22,36
$(C_4H_9)_3-Ge-(CH_2)_4-CH_2OH$	$(C_{17}H_{38}OGe)$	148,5/0,5	1,4701	0,9858	61,67	61,50	11,57	11,59	–	–
$(C_4H_9)_2-Ge(H)-(CH_2)_3-NH_2$	$(C_{11}H_{27}NGe)$	134/13	1,4668	0,9984	53,72	53,63	11,06	10,95	5,69(*)	5,58
$(C_2H_5)_2-Ge(Cl)-CH_2CH_2CH_2CN$	$(C_8H_{16}ClNGe)$	156/13	1,4823	1,2184	41,01	41,04	6,88	6,89	15,13 5,97(*)	15,28 5,85
$(C_2H_5)_2-Ge(H)-(CH_2)_4-NH_2$	$(C_8H_{21}NGe)$	95/13	1,4678	1,0443	47,13	47,23	10,38	10,34	6,87(*)	6,89
$(C_2H_5)_3-Ge-(CH_2)_3-C(=O)-C_2H_5$	$(C_{12}C_{26}OGe)$	142/15	1,4622	1,0355	55,66	55,95	10,12	10,20	–	–
$(C_4H_9)_2-Ge(Cl)-CH=CH-(CH_2)_3-CH_3$	$(C_{14}H_{29}ClGe)$	156,5/12	1,4735	1,0356	55,05	55,05	9,57	9,54	11,61	11,93
$(C_4H_9)_2-Ge(CH=CH-(CH_2)_3-CH_3)(C\equiv C-(CH_2)_3-CH_3)$	$(C_{20}H_{38}Ge)$	125/0,2	1,4723	0,9401	68,41	68,47	10,91	10,93	–	–

(*) N%.

Ce produit présente au spectre infrarouge une bande d'absorption vers 1620 cm^{-1} correspondant à la double liaison en α du germanium.

Ce dérivé traité en milieu éthéré par le magnésien de l'hexyne-1 conduit à un tétraalcoylgermanium renfermant une liaison éthylénique et une liaison acétylénique en α du germanium :

$$(C_4H_9)_2-\underset{\underset{Cl}{|}}{Ge}-CH=CH-(CH_2)_3-CH_3 + CH_3(CH_2)_3-C\equiv C-MgBr$$

$$\rightarrow (C_4H_9)_2-Ge\begin{cases} CH=CH-(CH_2)_3-CH_3 \\ C\equiv C-(CH_2)_3-CH_3 \end{cases} + MgBrCl$$

(spectre infrarouge : C=C, 1620 cm^{-1} ; $-C\equiv C-$, 2180 cm^{-1}).

Neuf nouveaux dérivés organogermaniques isolés dans ces différentes synthèses sont consignés dans le tableau ci-contre.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) M. LESBRE, J. SATGE et M. MASSOL, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1548.

(2) J. SATGE, *Thèse* (*Ann. Chim.*, Paris, 6, 1961, p. 519-573).

(*Faculté des Sciences, Toulouse.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le mécanisme de la méthylation de l'ammoniac et des amines par le formol.* Note (*) de M. **Philippe Le Hénaff**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthylation de l'ammoniac et de la méthylamine par le formol s'effectue rapidement en milieu peu acide. L'hypothèse d'un réarrangement interne d'un ion carbonium complexe explique convenablement les résultats des mesures de vitesse de réaction ainsi que la présence en fin de réaction d'une quantité importante de formamide ou de méthylformamide.

On sait depuis longtemps [(1), (2)] qu'on peut représenter les réactions de méthylation de l'ammoniac et des amines au moyen du formol par les deux équations suivantes :

$$R{-}NH_3^+ + 2\,HCHO \longrightarrow R{-}NH_2^+{-}CH_3 + HCO_2H,$$
$$R{-}NH_3^+ + HCHO + HCO_2H \rightarrow R{-}NH_2^+{-}CH_3 + CO_3H_2.$$

On donne généralement à la première le nom de réaction de Plöchl (3), tandis que la deuxième est appelée réaction de Wallach (4). Toutes deux se réalisent souvent simultanément dans la préparation d'amines méthylées, l'acide formique né de la première entrant comme réactif dans la seconde.

On a peu de renseignements sur le mécanisme exact de ces méthylations. Leur parenté avec la réaction de Cannizzaro a été notée depuis longtemps et certains auteurs [(5), (6)] ont supposé que des ions carboniums nés des produits d'addition du formaldéhyde sur l'ammoniac ou les amines servaient d'intermédiaires dans ces transformations. La partie caractéristique de la réaction de Plöchl serait le transfert d'un ion hydrure H^- d'une molécule de formaldéhyde, ou plutôt de son hydrate, vers l'ion carbonium

$$R{-}NH{-}CH_2^+ + HCH(OH)_2 \rightarrow R{-}NH{-}CH_3 + {}^+CH(OH)_2$$
$$\rightarrow RNH{-}CH_3 + HCO_2H + H^+.$$

Mais on peut aussi admettre un transfert d'ion hydrure par réarrangement intramoléculaire d'un ion carbonium dérivé d'une combinaison complexe de formol et d'amine (7). Dans le cas de la monométhylamine, qui donne un trimère cyclique avec le formol, le réaction s'écrirait

$$\begin{array}{ccc} & CH_2{-}N(CH_3) & \\ (CH_3)N & & CH_2 \\ & CH_2{-}\overset{\oplus}{N}H{<}CH_3 & \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{ccc} & CH_2{-}N(CH_3) & \\ (CH_3)N & & CH_2^{\oplus} \\ & CH_2{-}NH{\diagdown}CH_3 & \end{array} \rightarrow \begin{array}{ccc} & CH_2{-}N(CH_3) & \\ (CH_3)N & & CH_3 \\ & CH^{\oplus}{-}NH{\diagdown}CH_3 & \end{array}$$

$$\xrightarrow{H_2O} (CH_3)NH^{-}{=}CH{-}NH(CH_3) + (CH_3)_2NH + HCHO$$

La formamidine instable donnerait par hydrolyse de la N-méthylformamide, elle-même peu stable en milieu acide. Le cas de l'hexaméthylènetétramine s'expliquerait par l'action d'un mécanisme analogue, très voisin de celui qui rend compte de la réaction de Sommelet ([8]).

Nos expériences, entreprises en vue de vérifier cette hypothèse, ont porté sur l'hexaméthylènetétramine ainsi que sur les combinaisons du formaldéhyde avec la mono et la diméthylamine, à des pH variant de 2 à 8 pour une concentration en amine et en formol de l'ordre de 0,5 M. La réaction était suivie par la détermination du formol consommé. Les remarques suivantes ont été faites :

1. En milieu neutre, la formation de gaz carbonique caractéristique de la réaction de Wallach correspond seulement à 1 % de la méthylation totale dans le cas de la monométhylamine, à moins de 1 % dans le cas de l'hexaméthylénetétramine et à 30-40% dans le cas de la diméthylamine. Pour ce dernier réactif, la plus grande partie de l'acide formique né de la première réaction est consommé dans la deuxième, ce qui indique que la réaction de Wallach est nettement plus rapide que la réaction de Plöchl.

2. La quantité d'acide formique libre, par rapport au total acide formique + formamide, n'est que de 8 % pour la réaction de l'hexaméthylènetétramine à pH 5,5, 4 % pour celle de la monométhylamine au même pH et atteint 100 % pour celle de la diméthylamine à pH 7,0. Dans les deux premiers cas, la presque totalité de l'acide formique se retrouve donc en fin de réaction à l'état de formamide; par contre, il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence de diméthylformamide dans la réaction de la diméthylamine.

3. L'amide séparée après réaction du formol sur la monométhylamine est de la méthylformamide presque pure, contenant moins de 2 % de diméthylformamide.

4. En raison du manque de méthode d'analyse suffisamment précise, nous n'avons pu mettre en évidence la formamidine intermédiaire qui, bien qu'instable, devrait subsister partiellement en fin de réaction. Un essai de séparation sur résine échangeuse d'ions semble montrer que dans le cas de la monométhylamine, 15 à 20 % de l'acide formique total se trouverait engagé dans une combinaison basique qui pourrait être la formamidine cherchée, mais peut-être aussi une combinaison complexe du formol avec l'amine et la formamide.

5. A 75°, la vitesse de la réaction de méthylation de la monométhylamine par le formol est nulle au-dessous de pH 4,0, passe par un maximum à pH 6,5 et redevient très faible à pH 8,0. La forme et l'emplacement de cette courbe de vitesse concorde à 0,1 unité de pH avec celle qu'on peut calculer, dans l'hypothèse d'un réarrangement interne du cation du trimère de méthylène-méthylamine, en prenant comme pK de la base

trimère 7,0 et comme constante de dissociation du cation du trimère en formol et sel d'amine :

$$K = \frac{(HCHO)^3 (CH_3NH_3^+)^3}{[(CH_2{=}N{-}CH_3)_3H^+](H^+)^2} = 10^{10,2}.$$

Ces valeurs ont été déduites de l'étude de la courbe de neutralisation d'un mélange formol-méthylamine à 75°. On a de plus admis que le phénomène lent correspondait au transfert de l'ion H^-.

De même, à cette température, la courbe de vitesse de réaction de l'hexaméthylènetétramine 0,125 M en fonction du pH, qui passe par un maximum à pH 4,5 et s'annule en dessous de pH 2,5 et au-dessus de pH 7,0, suit à 0,3 unité de pH près la courbe de vitesse calculée dans l'hypothèse d'un réarrangement interne du cation de la base hexaméthylènetétramine. Les constantes d'acidité et de dissociation utilisées dans ce calcul ont été extraites d'un Mémoire déjà publié (8).

6. Alors que, dans le cas de la monométhylamine, la réaction progresse jusqu'à la disparition presque complète du formol, dans celui de l'hexaméthylènetétramine, on observe un ralentissement prononcé de la vitesse de méthylation lorsqu'un quart de l'ammoniac présent a été transformé. On vérifie que le sel quaternaire $CH_3{-}C_6H_{12}N_4^+.Cl^-$, plus stable que l'hexaméthylènetétramine dans les conditions de l'expérience, réagit beaucoup moins rapidement que celle-ci au même pH.

L'ensemble de ces résultats montre que le mécanisme de la réaction de Plöchl impliquant l'attaque d'une molécule de formol par un ion carbonium ne peut convenir dans les cas de l'ammoniac et de la monométhylamine, alors qu'il est compatible avec les renseignements recueillis sur la réaction de la diméthylamine. Pour les deux premiers cas, la possibilité de l'attaque par l'ion carbonium d'un composé aminé du formol ne peut être exclue, car elle donnerait bien naissance à une formamide. L'absence complète d'amide dans la réaction avec la diméthylamine à pH 7,0 et l'emplacement des courbes de vitesse de la monométhylamine et de l'hexaméthylènetétramine la rendent cependant moins probable que celle d'un réarrangement interne d'un ion carbonium complexe. L'absence de diméthylformamide dans l'amide séparée après méthylation de la monométhylamine indique de plus que le transfert d'ion H^- ne s'effectue pas aux dépens du groupe CH_2 lié à l'azote porteur du carbonium.

Les expériences que nous avons effectuées portaient sur des solutions relativement diluées. A plus forte concentration, les zones de pH ou les réactions s'effectuent rapidement se décalent vers les bas pH par suite de la moindre dissociation en milieu acide des composés donnant naissance aux ions carboniums réactifs. Ceci explique que l'action du formol concentré sur le chlorure d'ammonium, bien que se déroulant en milieu nettement acide, puisse fournir de la monométhylamine avec une vitesse appréciable.

Le fait que la réaction de Wallach compte si peu dans la méthylation de l'ammoniac et de la monométhylamine en milieu neutre ou peu acide

paraît dû au bloquage sous forme d'amide non réactive de l'acide formique né de la réaction de Plöchl, tandis que, dans le cas de la méthylation de la diméthylamine, cet acide formique reste à l'état libre et réagit rapidement par la réaction de Wallach. En milieu plus acide, la formamide est lentement hydrolysée et la réaction de Wallach peut alors contribuer à la méthylation du chlorure d'ammonium.

La petite quantité d'acide formique libre observée à la fin des méthylations de l'ammoniac et de la méthylamine en milieu peu acide pourrait être due en partie à une légère réaction entre l'ion carbonium et le formol libre, en équilibre avec les combinaisons formol-amine; ce pourcentage de réaction bimoléculaire ne dépasserait guère 5 % du total.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) R. BROCHET et A. CAMBIER, *Bull. Soc. Chim.*, (3), 13, 1895, p. 392, 534 et 833.
(2) E. WERNER, *J. Chem. Soc.*, 111, 1917, p. 844.
(3) J. PLÖCHL, *Ber.*, 21, 1888, p. 2117.
(4) O. WALLACH, *Ann.*, 343, 1905, p. 60.
(5) E. C. WAGNER, *J. Org. Chem.*, 19, 1954, p. 1862.
(6) S. J. ANGYAL, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 1742.
(7) V. FRANZEN, *Chem. Z.*, 80, 1956, p. 514.
(8) LE HÉNAFF, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2706; *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 366-392.

(Conservatoire National des Arts et Métiers, Chimie tinctoriale, 292, rue du Saint-Martin, Paris.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des méthyl-2 oxo-7 décahydroisoquinoléines.* Note (*) de Mme **Simone Durand** et M. **Robert C. Moreau**, présentée par M. Georges Champetier.

La méthyl-2 oxo-7 décahydroisoquinoléine (II) peut être obtenue par hydrogénation de la méthyl-2 oxo-7 octahydro-1.2.3.4.4*a*.5.6.7 isoquinoléine (I). Suivant la méthode d'hydrogénation utilisée, deux isomères peuvent se former : cis (II *a*) ou trans (II *b*) :

(I) $\xrightarrow{+H_2}$ (II) — (II *a*), (II *b*)

En hydrogénant catalytiquement la cétone (I) en présence d'oxyde de platine, la fixation d'hydrogène étant limitée à une molécule, Clarke et Pinder [1] ont isolé une méthyl-2 oxo-7 décahydroisoquinoléine ($É_{0,03}$ 61-63°), dont l'iodométhylate fond à 258-259°.

En soumettant la même matière première (I) à une hydrogénation en présence de sulfate de baryum palladié, Ochiaï et Nakagome [2] ont également obtenu une méthyl-2 oxo-7 décahydroisoquinoléine ($É_3$ 100-110°), dont le picrate fond à 186-188°.

Aucun de ces auteurs ne donne de précisions quant à la stéréochimie des produits décrits.

Nous avons cherché à isoler les cétones isomères (II *a*) et (II *b*) en utilisant les techniques qui nous ont déjà permis de préparer à l'état pur les méthyl-2 oxo-6 décahydroisoquinoléines cis et trans [3].

L'hydrogénation catalytique de la cétone (I) en milieu acide et en présence de charbon palladié nous a fourni un liquide ($É_{12}$ 128 à 132°) qui est un mélange des deux cétones saturées isomères (II *a*) et (II *b*). En effet, par chromatographie sur alumine il est séparable en deux fractions :

— l'une éluée en tête (A) (environ 90 %), $É_{16}$ 130-133°, fournit un picrate, F 195-196°, et un iodométhylate, F 294°;

— l'autre, éluée en queue (B) (environ 10 %), donne un picrate, F 214°, et un iodométhylate, F 262°.

Les spectres infrarouges de ces deux fractions (A) et (B) présentent la même bande fonctionnelle cétonique (vers 1700 cm^{-1}) mais ne sont pas superposables par ailleurs.

En utilisant l'hydrogénation catalytique de (I) en présence d'oxyde de platine dans les conditions décrites par Clarke et Pinder, nous avons également obtenu un mélange duquel la chromatographie permet de séparer, d'abord les cétones A et B puis, en fin d'élution, de la matière première inaltérée et des fractions à fonction alcool.

Nous avons ensuite réduit la cétone (I) par voie chimique. Nous avons utilisé la réaction de Birch, qui nous a déjà permis la préparation stéréospécifique de la méthyl-2 oxo-6 décahydroisoquinoléine trans [3].

(I) fournit de cette façon un alcool (III) qui est ensuite oxydé en cétone au moyen de l'anhydride chromique en milieu acétique

O N—CH_3 (I) — Li, NH_4Cl / NH_3 liq. → HO N—CH_3 (III)

— CrO_3 → O N—CH_3 (II)

Le produit (II) obtenu n'est pas séparable en fractions différentes par chromatographie et est identique à la fraction (B) résultant de l'hydrogénation catalytique de (I) [même spectre infrarouge, même picrate (F 214°), même iodométhylate (F 262°), ces points de fusion n'étant pas abaissés par mélange].

Étant donnés, d'une part, la stéréospécificité bien connue de la réaction de Birch et, d'autre part, les résultats que nous avons obtenus dans la série oxygénée en position 6, nous pensons pouvoir attribuer à la cétone (II*b*) ainsi préparée la structure trans [3]. L'isomère (A) obtenu en plus grande proportion lors de l'hydrogénation catalytique de (I) en milieu acide serait alors l'isomère cis (II *a*).

Au cours de ce dernier travail, nous avons isolé la méthyl-2 hydroxy-7 décahydroisoquinoléine (III). Un tel alcool a déjà été décrit :

1° par Ochiaï et Nakagome [2], comme un liquide distillant entre 105 et 155° sous 3 mm, et dont l'iodométhylate fond à 257-258°;

2° par Tomioka et coll. [4], qui l'obtiennent par hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney de la méthyl-2 hydroxy-7 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléine. Le produit ainsi préparé distille à 110-115° sous 2 mm et donne un iodométhylate qui, selon le solvant de cristallisation utilisé, fond à 277,5-278°,5 ou à 253-257°.

Celui (III) que nous avons obtenu distille entre 152 et 157° sous 15 mm; son picrate fond à 212° et son iodométhylate à 276°. Par chromatographie

sur alumine, nous l'avons bien séparé en diverses fractions, mais celles-ci présentent toutes le même spectre infrarouge, ce qui laisse supposer, qu'en fait, la réaction que nous avons utilisée ne fournit qu'un seul isomère; pour les raisons données plus haut, nous pensons qu'il s'agit de l'isomère cyclique trans, l'orientation de l'hydroxyle restant à préciser.

En résumé, l'hydrogénation catalytique de (I) livre un mélange des deux méthyl-2 oxo-7 décahydroisoquinoléines cis (II *a*) et trans (II *b*) dans lequel prédomine largement l'un des deux que nous croyons être le cis (II *a*). Par contre, la réduction de (I) par la méthode de Birch fournit un alcool oxydable en une seule cétone que nous pensons pouvoir identifier à la méthyl-2 oxo-7 décahydroisoquinoléine trans (II *b*) pure. A notre connaissance, aucune de ces deux cétones isomères n'avait encore été isolée à l'état pur.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) C. B. CLARKE et A. R. PINDER, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1967.
(2) E. OCHIAI et T. NAKAGOME, *J. Pharm. Soc. Japan*, 78, 1958, p. 1438.
(3) S. DURAND, R. C. MOREAU et X. LUSINCHI, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1627.
(4) T. TOMIOKA, T. NAKAMURA et Y. HOSHIDE, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 36, 1963, p. 441.
(5) Nous nous proposons d'ailleurs de vérifier plus exactement cette structure.

(*Chaire de Pharmacie chimique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode de synthèse des phénoxy-3 hydroxy-4 coumarines.* Note (*) de M. **Berdj Kirkiacharian**, Mlle **Denise Billet** et M. **Charles Mentzer**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La condensation thermique du phénoxymalonate d'éthyle et des phénols permet d'accéder très aisément aux phénoxy-3 hydroxy-4 coumarines, non encore décrites dans la littérature.

Sachant que le phénylthiomalonate d'éthyle peut réagir sur les phénols avec formation de phényl-thio-3 hydroxy-4 coumarines ([1]), nous nous sommes demandé dans quelle mesure le remplacement de l'atome de soufre par un oxygène dans la molécule de malonate allait modifier le comportement des réactifs en présence au cours de la condensation thermique. L'analogie structurale très étroite entre l'ester soufré et son isostère oxygéné correspondant, nous permettait *a priori* de prévoir également une ressemblance dans la réactivité chimique des deux molécules.

Le phénoxymalonate d'éthyle a été préparé par action de l'oxalate d'éthyle sur le phénoxyacétate selon la technique de la littérature ([2]). Il se condense effectivement avec le phénol de la façon suivante :

$$C_6H_5OH + CH(COOC_2H_5)_2-O-C_6H_5 \rightarrow \text{(I)} + 2C_2H_5OH$$

(I)

Cela prouve une fois de plus que, dans ce genre de synthèses, le radical R ($\neq$H), nécessaire à la réactivité du malonate, peut fort bien être relié au CH= actif de cet ester par l'intermédiaire d'un hétéroatome (S ou O) et que la liaison directe carbone-carbone entre R et ce CH= n'est pas absolument indispensable, contrairement à ce que nous pensions il y a quelques années ([3]). Pour bien prouver que le composé obtenu correspond bien à la structure (I) indiquée, nous l'avons synthétisé également par la méthode d'Anschutz ([4]) (action du chlorure d'aspirine sur le dérivé sodé du phénoxymalonate d'éthyle), ce qui nous a permis par la même occasion de vérifier que cette méthode classique, non encore appliquée jusqu'ici à de tels dérivés, se laisse généraliser elle aussi à l'obtention des aryloxy-3 hydroxy-4 coumarines :

$$C_6H_4(COCl)(OCOCH_3) + Na-C(OC_6H_5)(COOC_2H_5)_2 \rightarrow [\text{chromane-dione}, OC_6H_5, COOC_2H_5] \rightarrow \text{(I)}$$

. . . .

L'identité des substances issues des deux méthodes a pu être vérifiée par l'analyse élémentaire, les spectres infrarouges et par l'épreuve du point de fusion mélangé.

Dans la synthèse des phénoxy-3 hydroxy-4 coumarines par condensation thermique, nous avons également remplacé le phénol par le *m*-crésol et l'éther monométhylé de la résorcine; il en résulte des possibilités de généralisation rendant accessible toute une gamme de composés diversement substitués ([5]).

Ces composés sont généralement insolubles dans l'eau neutre, mais se dissolvent à l'ébullition dans l'eau saturée de bicarbonate de sodium. D'après nos premiers essais, la stabilité des phénoxy-3 hydroxy-4 coumarines, semble plus grande que celle des isostères soufrés correspondants. En particulier, le groupement OC_6H_5 ne se laisse pas éliminer aussi aisément que le SC_6H_5. Par contre, il est possible, en appliquant une technique d'hydrolyse précédemment décrite ([6]) de rompre la fonction lactonique et d'aboutir, après décarboxylation, à des cétones de la façon suivante :

(I) → [OH, –O–C_6H_5, COOH, OH] → [O, CH_2–O–C_6H_5, OH] + CO_2

L'hydrolyse en question peut être mise à profit en vue de la synthèse de telles cétones qui sont difficilement accessibles par d'autres voies.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Phénoxy-3 hydroxy-4 coumarine* $C_{15}H_{10}O_4$:

a. Par la méthode d'Anschutz ([1]). — Des quantités équimoléculaires de chlorure de l'acide acétylsalicylique et du phénoxymalonate d'éthyle sodé sont soumises à la condensation au sein du toluène anhydre, conformément à une technique récemment décrite à propos de synthèses analogues [([7]), ([8])]. F 216°. Analyse : calculé %, C 70,86; H 3,93; trouvé %, C 71,04; H 4,22

b. Par condensation thermique. — 7,52 g de phénol (0,08 mole) et une quantité équimoléculaire de phénoxymalonate d'éthyle (20,16 g) sont chauffés 14 h à 280-290° dans un appareil spécial ([9]) sous azote sec. Après extraction au bicarbonate de sodium aqueux à 5 % et acidification de la solution alcaline, le précipité est recristallisé dans le méthanol aqueux, puis dans l'acide acétique dilué. Rdt 2,20 g, ce qui fait 10 % par rapport au malonate utilisé. F 215-216° (au bloc Kofler). Ce point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec l'échantillon préparé selon Anschutz. Analyse : calculé %, C 70,86; H 3,93; trouvé %, C 7,24 C 70,24; H 4,03.

Phénoxy-3 acétoxy-4 coumarine $C_{17}H_{12}O_5$: F 108°. Analyse : calculé %, C 68,91; H 4,08; trouvé %, C 69,28; H 4,28.

La technique de condensation thermique telle que nous venons de la décrire, a également permis d'accéder aux substances suivantes :

Phénoxy-3 hydroxy-4 méthyl-7 coumarine $C_{16}H_{12}O_4$: En partant du métacrésol, avec un rendement de 20 %. F 242°. Analyse : calculé %, C 71,93; H 4,47; trouvé %, C 71,34; H 4,68.

Phénoxy-3 acétoxy-4 méthyl-7 coumarine $C_{18}H_{14}O_5$: F 168°. Analyse : calculé %, C 69,67; H 4,51; trouvé %, C 69,52; H 4,62.

Phénoxy-3 hydroxy-4 méthoxy-7 coumarine $C_{16}H_{12}O_5$: En partant de l'éther monométhylé de la résorcine : Rdt 30 %. F 260°. Analyse : calculé %, C 67,60; H 4,26; trouvé %, C 67,82; H 4,47.

Hydroxy-2 phénoxy-acétophénone $C_{14}H_{12}O_3$: Ce composé s'obtient par hydrolyse acide de la phénoxy-3 hydroxy-4 coumarine selon une technique précédemment décrite (9). F 115°. Analyse : calculé %, C 73,67; H 5,30; trouvé %, C 73,33; H 5,43. Dinitro-2.4 phénylhydrazone. F 199°

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) A. LEFEUVRE et C. MENTZER, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2611.
(2) E. H. HUNTRESS et R. T. OLSEN, *J. Amer. Chim. Soc.*, 70, 1948, p. 2856-2859.
(3) P. VERCIER, D. MOLHO et C. MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 17, n° 5, 1950, p. 1248.
(4) R. ANSCHUTZ, *Ann.*, 367, 1909, p. 169-196.
(5) BERDJ KIRKIACHARIAN, *Thèse de Doctorat* (en préparation).
(6) C. MENTZER, J. CHOPIN et M. MERCIER, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1034.
(7) G. VAVON, R. DULOU et N. LOZAC'H, *Manipulations de chim. org.*, Masson, Paris, 1946, p. 194.
(8) M. JULIA, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1952, p. 779-782.
(9) C. MENTZER et P. VERCIER, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1674.

(Laboratoire de Chimie du Muséum national d'Histoire naturelle, 63, rue Buffon, Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et stéréochimie de l'acide fusidique, antibiotique d'apparentement stéroïde.* Note de MM. **Robert Bucourt**, **Maurice Legrand**, **Michel Vignau**, **Jean Tessier** et **Vladimir Delaroff** [1], présentée par M. Léon Velluz.

A la suite des travaux de W. O. Godtfredsen et S. Vangedal, publiés en 1962 [2], la structure de l'*acide fusidique* se trouvait en majeure partie élucidée (I), sans que soit précisée toutefois la nature des jonctions B/C et C/D. Nos travaux antérieurs sur le dichroïsme circulaire optique [3] nous ont précisément permis d'étudier ce problème stéréochimique et d'assigner à l'acide fusidique la nouvelle structure :

1. Soumis à l'iodure de méthyle en milieu alcalin, le 24-dihydrofusidate de méthyle conduit au dérivé 16-méthoxylé (II, F 118°), dont l'ozonolyse fournit la cétone cyclopentanique (III). Cette cétone est incapable de donner lieu à une migration des fonctions présentes sur le cycle D, comme cela semble être le cas lorsque l'ozonolyse porte sur le 24-dihydrofusidate de méthyle et que la fonction adjacente à la cétone cyclopentanique est alors l'acétoxyle [2]. La valeur négative faible du dichroïsme circulaire de la cétone (III) ($\Delta\varepsilon_{310} \sim -0,2$) est, pour les triterpènes de ce

type, caractéristique d'une cétone 17 avec liaison C/D 13α-14α ([1]). Il ne peut s'agir d'une cétone 16, dont l'amplitude du dichroïsme devrait être plus importante. Au surplus, on dispose d'autres arguments pour que la chaîne latérale soit réellement en 17. Tel est notamment le fait que le spectre R. M. N. du 3-acétyl 24-dihydrofusidate de méthyle décèle un seul proton allylique couplé à deux hydrogènes et que celui-ci disparaît par hydrogénation de la double liaison 17-20. Ce proton allylique ne peut être dès lors qu'en 13, avec chaîne latérale en 17.

2. Les dichroïsmes des mono-, di- et tricétones [(IV), (V), (VI)] confirment la jonction A/B trans ($\Delta\varepsilon$ relatif à la cétone en 3 : $\sim+1{,}3$). Ils s'accordent par ailleurs avec une liaison C/D cis ($\Delta\varepsilon$ relatif à la cétone en 16 : $\sim+4$). La comparaison avec les cétones isomères [(VII), (VIII), (IX)], issues de traitements alcalins rudes, montre que ce n'est pas le centre en 13 qui subit dans ce cas l'épimérisation, contrairement à ce qui avait été supposé ([2]) : le dichroïsme de la cétone en 16 a conservé en effet son signe ($\Delta\varepsilon \sim +3{,}9$) tandis qu'il aurait dû s'inverser si l'épimérisation avait affecté le carbone 13. Le dichroïsme de la cétone du cycle C, toujours très faible pour les dérivés normaux de l'acide fusidique, se trouve nettement exalté dans la série isomère [$\Delta\varepsilon = -0{,}4$ pour (IV), (V) et (VI); $\Delta\varepsilon = -2$ pour (VII), (VIII) et (IX)], indiquant par là que l'épimérisation concerne le cycle C. Le carbone en 13 étant hors de cause et le centre intéressé devant comporter une cétone en α pour être épimérisable il s'ensuit, d'une part, que la série isomère doit se distinguer de la série normale par l'inversion de la configuration du carbone 9 et, d'autre part, que la cétone du cycle C doit être nécessairement en 11 et non pas en 12.

3. Une confirmation des positions 11 pour l'hydroxyle et 17 pour la chaîne latérale résulte de l'ouverture de la lactone X. Le méthylate de sodium en méthanol, à température ambiante, conduit à une cétone diénique α, β — γ, δ, cristallisée sous forme de benzoate et d'ester méthylique (F 152°, λ_{max}^{EtOH} 289, $\varepsilon = 14\,100$; λ_{max}^{EtOH} 229, $\varepsilon = 14\,900$). Pour cette diénone, seule la formule (XI) apparaît compatible avec la présence dans le spectre R. M. N. de deux protons éthyléniques dont l'un est isolé et l'autre couplé.

4. Nous avons confirmé l'orientation α de l'acétoxyle en 16 ([2]) par le dichroïsme de la lactone conjuguée (XII), dont la configuration en 16 est celle de l'acide fusidique. La courbe de dichroïsme de (XII) ($\Delta\varepsilon_{250} = -9$) est antipodale par rapport à celle que nous avons obtenue sur la lactone stéroïde analogue (XIII) ($\Delta\varepsilon_{250} = +8$) ([5]). Ayant constaté par ailleurs que l'inversion de la configuration en 16 inverse le sens du dichroïsme des lactones fusidiques — et comme il résulte des travaux de U. Weiss et H. Ziffer ([6]) que l'inversion d'un centre situé en α de la double liaison d'un acide conjugué inverse son dichroïsme —, on doit admettre que les

lactones [(XII) et (XIII)] ne peuvent différer l'une de l'autre que par un nombre impair d'inversions. Puisque les centres en 13 dans (XII) et (XIII) sont déjà épimères, les carbones 16 doivent offrir la même configuration.

5. Pour obtenir une information sur la liaison des cycles B et C nous avons, à partir de la cétone (IV), préparé le dérivé méthylé cétonique en 3 (XIV), par réduction à l'hydrure de lithium-aluminium, puis méthylation et décétalisation. Une réaction de Baeyer-Villiger, suivie d'une estérification de l'acide et de la déshydratation de l'alcool ainsi formés, nous a livré le composé éthylénique (XV). Celui-ci soumis à l'ozonolyse puis au clivage de la chaîne propionique par rétro-Michael [7] nous a donné la cétone tricyclique (XVI) dont le dichroïsme positif ($\Delta\varepsilon_{290} \sim + 0,9$) exclut une liaison B/C trans 8β-9α et implique une liaison cis, plus vraisemblablement β-β que α-α. C'est ce qu'indique la comparaison avec les modèles (XVII) [8] et (XVIII) [9] déjà obtenus par nous en synthèse totale stéroïde. Pour le premier, la liaison B/C trans 8β-9α se traduit par un dichroïsme négatif ($\Delta\varepsilon_{290} = - 1,4$) tandis que, pour le second, la liaison B/C cis 8β-9β détermine un dichroïsme d'amplitude plus faible et de signe opposé ($\Delta\varepsilon_{292} = + 1$). Le choix d'une jonction cis β-β pour (XVI) est en accord avec le fort dichroïsme négatif des cétones en 11 de la série isomère alors 9α-8β-14α-13α [10].

L'étude en R. M. N. du composé (XV) révèle la présence d'un méthyle porté par un carbone éthylénique et celle d'un proton vinylique couplé. Cette observation place sans ambiguïté le méthyle en 4. Pour son orientation dans l'acide fusidique on peut admettre avec Godtfredsen et Vangedal qu'il occupe la position α équatoriale.

....

6. La configuration axiale de l'hydroxyle en 3 résulte directement de la réduction de la cétone correspondante par le borohydrure de sodium ([2]). Quant à l'orientation de l'hydroxyle en 11, le fait que la réduction à l'hydroborure de la cétone correspondante régénère l'hydroxyle dans sa configuration initiale ([2]) conduirait à penser qu'il est α-axial. Par mesure du dichroïsme circulaire de son nitrite ([11]) il semble bien qu'il faille lui attribuer l'orientation α ($\Delta\varepsilon_{392} = -1,7$; $\Delta\varepsilon_{378} = -1,6$).

Enfin, l'aisance avec laquelle l'acide fusidique désacétylé donne la lactone rend très plausible la position cis du groupement carboxylique par rapport à la fonction oxygénée en 16.

([1]) Document retiré du pli cacheté n° 14.615 déposé le 5 août 1963, ouvert à la demande des auteurs le 21 octobre 1963.

([2]) W. O. GODTFREDSEN et S. VANGEDAL, *Tetrahedron*, 18, 1962, p. 1029.
([3]) L. VELLUZ et M. LEGRAND, *Angew. Chem.*, 73, 1961, p. 603.

([4]) Toutes les déterminations de dichroïsme circulaire ont été effectuées en dioxane. Les résultats fournis par les 17-céto C/D 13 α-14 α n'ont pas encore été publiés.

([5]) Y. MAZUR, N. DANIELI et F. SONDHEIMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5889.
([6]) U. WEISS et H. ZIFFER, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 1248.
([7]) M. P. HARTSHORN et E. R. H. JONES, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 1312.
([8]) L. VELLUZ, R. BUCOURT, M. VIGNAU, E. TOROMANOFF et G. NOMINÉ, publication en cours.
([9]) L. VELLUZ, G. NOMINÉ, R. BUCOURT, A. PIERDET et J. TESSIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 3903.
([10]) C. DJERASSI et W. KLYNE, *Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A.*, 48, 1962, p. 1093.
([11]) M. LEGRAND et R. VIENNET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2985.

(35, *boulevard des Invalides, Paris*, 7e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de substitution nucléophile de fluoronitrobenzènes par les méthylimidazoles.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Imbach** et **Robert Jacquier**, transmise par M. Max Mousseron.

Les produits résultant de l'action du fluoro-1 dinitro-2.4 benzène et du *p*-fluoronitrobenzène sur les méthylimidazoles sont étudiés. Leur structure est établie par comparaison de leurs spectres R. M. N. avec ceux de N-méthylimidazoles. La synthèse du *p*-nitrophényl-1 diméthyl-2.4 imidazole confirme ces résultats.

La structure des imidazoles non substitués à l'azote constitue un problème encore controversé ([1]). La N-méthylation des imidazoles substitués en 4 (5) est, d'autre part, susceptible de conduire à des mélanges de deux isomères de position ([2]). Dans l'action du fluoro-1 dinitro-2.4 benzène (I) sur le méthyl-4 (5) imidazole, Zahn et Pfannmüller ([3]) ont cependant isolé un seul produit, mais sans en déterminer la structure.

Nous avons plus particulièrement étudié la substition nucléophile de (I) et du *p*-fluoronitrobenzène (II) par divers méthylimidazoles. Dans tous les cas, après reflux de quantités stœchiométriques d'imidazole et de réactif dans l'alcool, nous avons isolé respectivement un seul dinitro-2'.4' phényl-1 imidazole (N-D. N. P. imidazole) et un seul *p*-nitrophényl-1 imidazole (N-*p*-N. P. imidazole) accompagné de goudrons et/ou de produits de coupure [*cf.* ([3])] qui n'ont pas été étudiés. Le tableau I résume les résultats obtenus.

Il reste à déterminer laquelle des deux structures (VIII) ou (IX) doit être attribuée aux N-D. N. P. et aux N-*p*-N. P. isolés à partir de (IV) et de (V).

CH_3 — R — N — N — Ar (VIII) ; R — N — N — CH_3 — Ar (IX) ; R = H ou CH_3 ; Ar = O_2N—⟨O⟩— ou O_2N—⟨O⟩— (NO_2)

TABLEAU I.

	Imidazole.	N-D.N.P. imidazole. F (°C).	N-D.N.P. imidazole. Analyse : N trouvé %.	N-*p*-N.P. imidazole. F (°C).	N-*p*-N.P. imidazole. Analyse : N trouvé %.
(III)	Méthyl-2	116,5-117,5	22,47	138 -139	20,69
(IV)	Méthyl-4 (5)	133 -134 (*)	22,62	153,5-154,5	20,68
(V)	Diméthyl-2.4 (5)	113 -114 (**)	21,40	178 -180	19,55
		143,5-145 (**)	21,38		
(VI)	Diméthyl-4.5	168 -170	21,39	128 -129	19,16
(VII)	Triméthyl-2.4.5	135,5-136,5	19,84	148 -149	18,19

(*) Littérature F 133° ([3]).

(**) Les spectres ultraviolet et R. M. N. de ces deux formes isomorphiques sont identiques ; par recristallisation, le produit F 113-114° évolue vers celui à point de fusion plus élevé.

Nous avons à cet effet étudié les spectres R. M. N. de ces produits en prenant comme modèle les dérivés N-méthylés dont les structures sont connues sans ambiguïté ([2]). Les spectres R. M. N. ([4]) réunis dans le tableau II montrent qu'il est facile de différencier les isomères substitués en 4 et en 5. En solution benzénique, un méthyle en position 5 donne en effet un signal à des champs nettement plus élevés qu'un méthyle en position 4. Des résultats analogues ont été obtenus dans la série du pyrazole ([5]).

TABLEAU II.

Imidazole	N-méthyl.				N-*p*-N.P.			N-D.N.P.		
substitué en	CH_3 1.	CH_3 2.	CH_3-4.	CH_3 5.	CH_3-2.	CH_3-4.	CH_3-5.	CH_3-2.	CH_3-4.	CH_3-5.
1-2.......	7,36	8,02	-	-	7,95	-	-	8,04	-	-
1-4.......	7,25	-	7,69 (*d*)	-	-	7,72 (*d*)	-		7,80 (*d*)	-
1-5.......	7,36	-	-	8,30 (*d*)	-	-	-	-	-	-
1-2-4.....	7,38	8,05	7,71 (*d*)	-	7,99	7,69 (*d*)	-	8,06	7,78 (*d*)	-
1-2-5.....	7,47	7,96	-	8,26 (*d*)	-	-	-	-	-	-
1-4-5.....	7,37	-	7,79 (*d*)	8,35	-	7,76	8,36	-	7,82	8,47
1-2-4-5...	7,49	7,97	7,77	8,30	8,02	7,72	8,39	8,06	7,82	8,46

Nous pouvons donc conclure que les quatre composés dont nous voulions déterminer la structure sont du type (VIII), et que l'alkylation des méthyl-4 (5) imidazoles par (I) et (II) conduit dans tous les cas étudiés à l'isomère substitué en 4.

Par chauffage de l'aniline en tube scellé à 220° pendant 4 h avec l'acide diméthyl-2.4 oxazolecarboxylique-5 (X) ([6]), nous avons obtenu le phényl-1 diméthyl-2.4 imidazole (XI) $É_{0,2}$ 120° (Analyse : trouvé %, N 16,39); l'action de H_2SO_4/HNO_3 donne le *p*-nitrophényl-1 diméthyl-2.4 imidazole (XII) F 178-180°, identique à celui isolé par action directe de (II) sur (V).

(X) → (XI) → (XII)

D'une façon analogue, la monométhylamine transforme (X) en triméthyl-1.2.4 imidazole (picrate F 152-154°; Analyse : trouvé %, N 20,58). Par contre, aucune réaction n'a été obtenue en traitant (X) par la *p*-nitroaniline et la dinitro-2.4 aniline.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) H. A. Staab et A. Mannschreck, *Angew. Chem.*, Int. ed. in English, 2, 1963, p. 216.

(2) K. Hofmann, *Imidazole and its derivatives*, Interscience Publ., 1953, p. 29.

(3) H. Zahn et H. Pfannmüller, *Biochem. Z.*, 329, 1957, p. 97.

(4) Les spectres R. M. N. ont été déterminés par MM. Arnal et Wylde (E. N. S. I., Montpellier) au moyen d'un appareil « Varian modèle V 4311 » fonctionnant sous 56,4 Mc/s, sur des solutions benzéniques et par rapport au tétraméthylsilane comme référence interne. Les résultats sont exprimés au moyen du coefficient τ de Tiers.

(5) R. Jacquier et J. Elguero, Résultats à paraître.

(6) J. W. Cornforth et R. H. Cornforth, *J. Chem. Soc.*, 1953, p. 93.

(*Laboratoire de Chimie M.P.C. 1, Faculté des Sciences, Montpellier.*)

MINÉRALOGIE. — *Nouvelle contribution à l'étude des bauxites de Saint-Paul-de-Fenouillet (Pyrénées-Orientales).* Note (*) de M[lles] **Simonne Caillère** et **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Jean Lecomte.

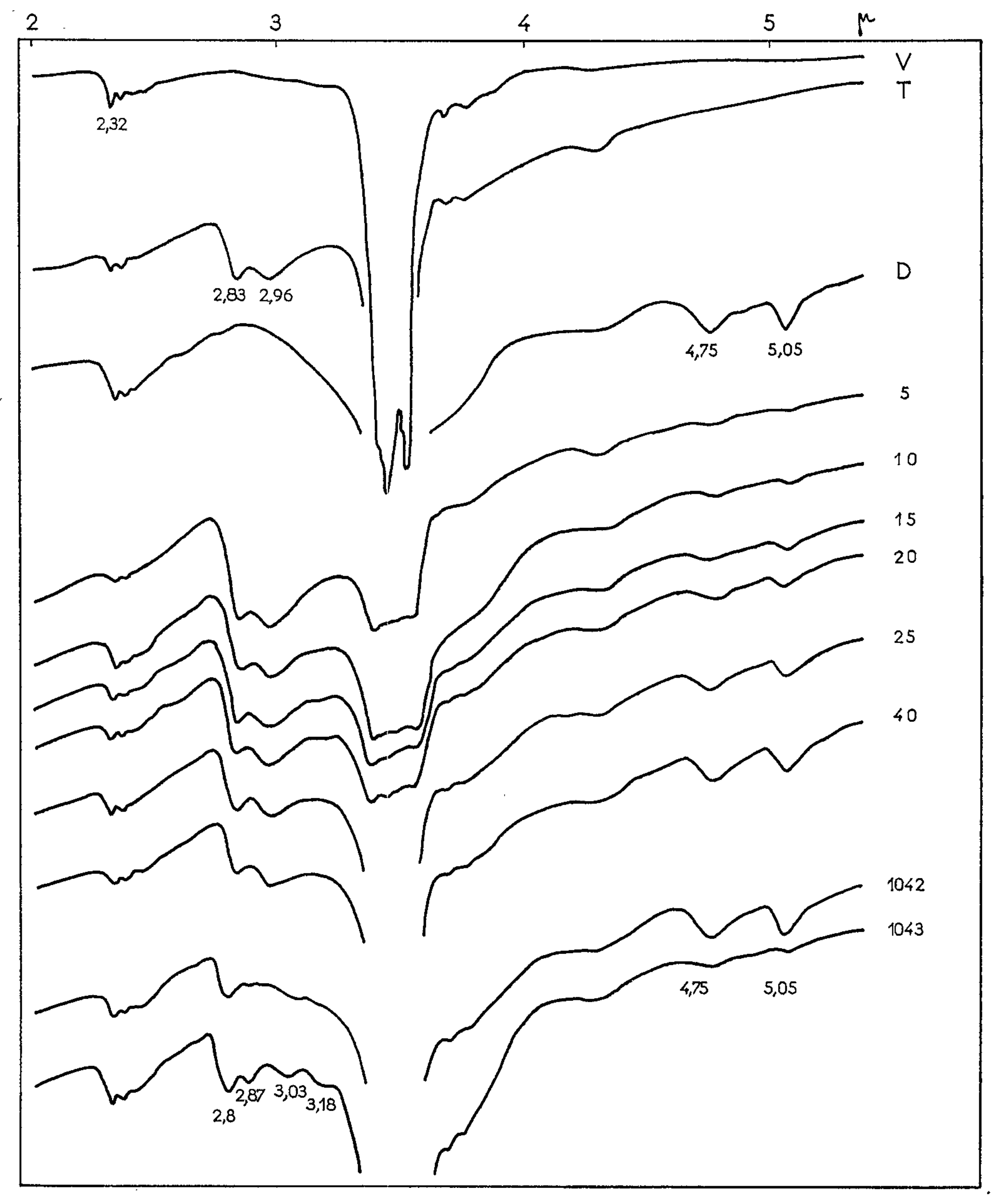
L'emploi des spectres infrarouges, dans la région de 1 à 6 μ, permet de séparer certaines bandes importantes du diaspore de celles de la chlorite alumineuse dans les bauxites de Saint-Paul-de-Fenouillet, et, par conséquent, de doser avec une assez bonne précision la teneur en hydroxyde de ces roches.

L'étude de quelques échantillons de bauxites, provenant de Saint-Paul-de-Fenouillet, a mis en évidence, dans ce gisement, la présence d'une chlorite rare, entièrement alumineuse ([1]). Ce minéral, de structure didioctaédrique, n'a jamais été isolé à l'état pur. En effet, une phyllite de même type a été signalée en mélange interstratifié par G. Müller dans des tufs volcaniques ([2]), par J. E. Brydon, J. S. Clark et Vincent Osborne dans des argiles de sols ([3]), et par W. von Engelhardt, G. Müller et H. Kromer dans des rognons de marnes du Keuper ([4]).

Ces bauxites, de couleur grise, verdâtre ou rougeâtre, contiennent du diaspore, de sorte que, dans presque tous les échantillons, la phyllite est associée à l'hydroxyde d'aluminium; les fragments de couleur claire, presque blancs, sont les plus riches en chlorite. Nous n'avons eu à notre disposition qu'une très petite quantité de ces roches; aussi, malgré l'emploi de techniques très diverses (analyses thermiques différentielles, études thermopondérales, analyses chimiques, diagrammes Debye-Scherrer, spectres d'absorption infrarouges dans la région de 6 à 15 μ), il n'a pas été possible d'évaluer avec précision la teneur en diaspore d'un échantillon donné, celle-ci pouvant d'ailleurs varier dans de très larges limites au sein d'un même fragment. En effet, avec les méthodes utilisées, les résultats obtenus ne permettent pas de séparer ce qui revient à chacun des constituants du mélange : les deux minéraux sont alumineux, hydratés, et l'eau s'échappe, dans les deux cas, dans des domaines de température qui interfèrent; d'autre part, étant donné leur différence de cristallinité, le diaspore apparaît préférentiellement sur les diagrammes de rayons X, et, en ce qui concerne les spectres infrarouges dans la région de 6 à 15 μ, les zones d'absorption des deux minéraux se superposent, les bandes du diaspore disparaissant dans la grande bande de la chlorite.

Nous avons alors étudié l'absorption de ces corps dans d'autres régions du spectre (au total, de 1 à 30 μ). Afin de nous rendre compte de la variation de l'intensité des bandes du diaspore suivant sa teneur dans un mélange, nous avons fait une série de préparations contenant cet hydroxyde et une chlorite en quantités connues. Nous avons choisi la thuringite magnésienne du Transvaal, dont le comportement dans l'infrarouge (région de 6 à 15 μ) est voisin de celui de la chlorite de Saint-Paul-de-Fenouillet.

Si l'on utilise un spectrographe à prisme de bromure de césium, qui permet d'enregistrer les spectres dans la région de 14 à 30 μ, on constate que les bandes du diaspore et des chlorites, bien que non superposées, ne se séparent pas nettement : une bande de la thuringite (17,2 μ) se déplace progressivement, dans les mélanges, jusqu'à celle du diaspore (18,2 μ), alors que la bande de 22,48 μ de la thuringite disparaît peu à peu; une bande du diaspore, aux alentours de 27 μ, apparaît gênée par une bande



V, vaseline; T, thuringite; D, diaspore.
Les six courbes suivantes indiquent, en pour-cent,
les proportions d'hydroxyde dans le mélange thuringite-diaspore.
1042 et 1043 : bauxites de Saint-Paul-de-Fenouillet.

de la chlorite, située vers 26,3 μ, de sorte qu'il n'y a que la bande très arrondie de 28,7 μ qui caractérise, mais peu nettement, la proportion d'hydroxyde d'aluminium dans la thuringite.

Des essais, effectués avec un spectrographe à prisme de fluorure de calcium, dans la région de 1 à 6 μ, ont permis de déterminer, avec une assez bonne approximation, les teneurs relatives en chlorite et diaspore. Une cuve, formée de deux lames de chlorure de sodium, contient la poudre à étudier broyée très finement et mélangée à un peu de vaseline; une cuve de compensation, un peu moins épaisse, placée sur l'autre faisceau, permet de neutraliser en partie les bandes importantes de la vaseline situées dans la région de 3,2 à 4 μ, région donc inutilisable pour l'étude des corps avec cette technique. Mais une des zones d'absorption caractéristiques des chlorites (correspondant à l'existence de groupements OH ou H_2O) se trouve dans la région de 3 μ, alors que deux des bandes essentielles du diaspore s'enregistrent à 4,75 et 5,06 μ; dans ces deux régions, la vaseline ne montre aucune absorption. Notons, qu'aux alentours de 3 μ, les diverses chlorites peuvent présenter quelques variations dans la position des bandes.

La figure ci-jointe donne l'allure des courbes obtenues, dans la région allant de 1 μ à 5,5 μ, pour des mélanges de thuringite et de diaspore. Nous avons ajouté aux enregistrements précédents les spectres de deux échantillons de bauxites, l'une verte (Pm 1042) et l'autre blanchâtre (Pm 1043), dont certaines parties s'avèrent presque entièrement dépourvues de diaspore. Les bandes de la chlorite alumineuse ont leurs maximums vers 2,8, 2,87, 3,03 et 2,18 μ. Il est facile d'observer que si le premier échantillon, pauvre en chlorite, contient 50 % ou plus de diaspore, il existe dans le second des zones qui n'en renferment pas plus de 5 à 10 %.

Ainsi, l'emploi des spectres infrarouges, en particulier dans la région de 1 à 6 μ, permet de séparer les bandes du diaspore de celles de la chlorite alumineuse dans les bauxites de Saint-Paul-de-Fenouillet, et, par conséquent, de doser, avec une assez bonne précision, la teneur en hydroxyde de ces roches.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) S. Caillère, S. Hénin et Th. Pobeguin, *Comptes rendus*, 251, 1962, p. 1657.

(2) G. Müller, *N. Jahrb.*, *Mh.*, 5, 1961, p. 112-120.

(3) J. E. Brydon, J. S. Clark et Vincent Osborne, *Canad. Miner.*, 6, Part 5, 1961, p. 595-609.

(4) W. von Engelhardt, G. Müller et H. Kromer, *Naturwissenschaften*, 9, 1962, p. 205-206.

GÉOLOGIE. — *Volcanisme dinantien de la bordure septentrionale du synclinal de Châteaulin (région de Huelgoat, Finistère).* Note (*) de MM. **Fernand Conquéré** et **André Ovtracht**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Découverte, à la base du Dinantien, d'un volcanisme (kératophyres et basaltes) se terminant par des formations « cinéritiques », associées à des dépôts de jaspes et de minerais de fer, renfermant parfois du manganèse.

La région étudiée appartient à la bordure septentrionale du bassin de Châteaulin. Ce synclinal, qui ne s'individualisera qu'au cours de la phase sudète, représente, du Briovérien au Dinantien, le bord Nord de la fosse centrale armoricaine (à sédimentation continue du Cambrien à l'Eifélien). Celle-ci limite au Sud la Domnonée, continent émergé après l'orogenèse cadomienne, qui ne sera recouvert que par la transgression gédinienne et jouera dès lors, sous une faible épaisseur d'eau, le rôle d'une « plate-forme marine » séparée de la fosse centrale armoricaine par un talus [(1), (2)]. C'est sur ce dernier, entre Brasparts et Huelgoat en particulier, que vont s'épancher durant le Dévonien et au début du Carbonifère, des laves tour à tour acides et basiques. Deux phases principales d'éruptions caractérisent, en effet, cette région. La première se traduit, durant la lacune qui affecte tout le Dévonien moyen et supérieur, par des coulées de rhyolites formant, entre Brasparts et Huelgoat, un cordon discontinu de lentilles orientées Est-Ouest. La position de ces rhyolites, sous le conglomérat qui marque le démantèlement de la chaîne érigée durant la phase bretonne, permet de supposer qu'elles ont immédiatement précédé ou accompagné ces plissements, particulièrement intenses dans la région considérée.

Le dépôt du poudingue indique le début de la transgression dinantienne, soulignée par de puissantes venues de laves basiques, qui, parallèlement aux rhyolites, forment une couche continue d'une vingtaine de kilomètres de longueur.

Les premières manifestations de ce volcanisme semblent se traduire par la formation d'une brèche disséminée en gros amas tout au long de la région considérée. D'une puissance variable, pouvant dépasser localement 50 m, cette brèche est constituée de fragments très anguleux, non classés, pouvant atteindre 10 cm de « diamètre », d'une roche gris clair, noyés dans un ciment verdâtre très hétérogène; ils sont composés de très fins microlites d'albite, parfois orientés, dans une pâte riche en chlorites, sphène, minéraux opaques, contenant un peu de quartz. L'analyse chimique d'un de ces éléments (Guerrieau en Plouyé) a donné (%) : SiO_2, 63,20; Al_2O_3, 13,50; Fe_2O_3, 2,35; FeO, 3,90; MnO, 0,07; MgO, 2,65; CaO, 3,30; Na_2O, 4,65; K_2O, 0,40; TiO_2, 1,35; P_2O_5, 0,65; H_2O^+, 3,00;

H_2O^-, 0,37; S, 0,19; total 99,58 % (anal. : Patureau, C. N. R. S., Muséum), soit une roche qui, par sa composition, s'apparente aux kératophyres. Le ciment est uniquement constitué d'un mélange, dépourvu de toute structure, de minéraux de basse température; chlorites, albite, quartz ou calcédoine, et accessoirement épidotes et carbonate.

A la formation de cette brèche inférieure paraissent succéder plusieurs coulées peu puissantes, séparées par des niveaux parfois très minces de brèches fines, d'une lave verdâtre, massive ou vacuolaire. Elle est composée de microlites de plagioclases, de très petits grains de pyroxène, de sphène et de chlorite, avec parfois quelques phénocristaux de pyroxène monoclinique (Kerguevarec en Plouyé); son analyse chimique donne alors (%) : SiO_2, 48,70; Al_2O_3, 14,85; Fe_2O_3, 5,75; FeO, 6,25; MnO, 0,15; MgO, 7,30; CaO, 8,13; Na_2O, 2,45; K_2O, 1,00; TiO_2, 1,55; P_2O_5, 0,16; H_2O^+, 3,80; H_2O^-, 0,18; CO_2, traces; total 100,27 % (anal. : Patureau, C. N. R. S., Muséum), composition qui se rapproche de celle d'un basalte. Il semble qu'une interruption momentanée du volcanisme ait permis le dépôt de quelques mètres de schistes, recouverts et métamorphisés [« schistes chloriteux » ([3])] par de nouvelles et ultimes coulées.

A ces dernières et marquant la fin du volcanisme dinantien sont associées des roches de type « cinéritique » et des niveaux siliceux. Malgré l'absence d'affleurements continus et une tectonique de détail complexe on a pu observer à plusieurs reprises, en alternance, de minces couches de laves vacuolaires et des niveaux plus importants de brèches à ciment « cinéritique » contenant des intercalations de roches siliceuses de plus en plus puissantes vers le sommet. Ainsi, les brèches deviennent de plus en plus fines et passent, vers le haut de la série, à des « cinérites » franches. D'autre part, on peut distinguer, parmi les faciès siliceux, dont l'épaisseur peut varier de quelques décimètres à la base à quelques dizaines de mètres au sommet, des roches de types radiolarites rouges, lydiennes noires, puis jaspes verdâtres ([4]). Aux dépôts de la silice s'associent des carbonates de fer légèrement manganésés : en nodules dans les cinérites, en cristaux automorphes parfois très abondants dans certains lits de jaspes. Enfin, oxydes et hydroxydes de fer (et très accessoirement de manganèse) envahissent toute la série et peuvent donner des concentrations autrefois exploitées (Lannedern, Kerguevarec).

Au-dessus, la sédimentation de type Culm s'installe de façon très brutale.

La récente découverte ([5]), dans la partie méridionale du bassin de Châteaulin (région de Merléac), de concentrations ferrugineuses liées à « une sorte de brèche quartzitique » et reposant sur des « schistes... identiques aux schistes de Châteaulin » laisserait supposer que les phénomènes décrits plus haut ont une certaine extension. En effet, cette région est également le siège d'un important volcanisme basique dinantien (dolérites de Bosmoléac).

Le lien étroit qui existe dans cette région de Bretagne entre le volcanisme de la base du Dinantien, le dépôt de cinérites, puis de jaspes et de minerais correspond à ce qu'on connaît depuis longtemps, à la même époque, en Afrique du Nord et en Espagne. En Angleterre, par contre, les laves n'ont pas encore été mises en évidence, et dans les Pyrénées quelques coulées d'albitophyres viennent d'être décrites ([6]). Ainsi, la Bretagne paraît s'intégrer à la province ferromanganifère dinantienne de la Mésogée du Sud-Ouest [([7]), ([8])] qui, dans l'état actuel de nos connaissances, s'étend de la presqu'île du Sinaï jusqu'au Devon.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

([1]) P. PRUVOST, *Ann. Hébert et Haug*, 7, 1949, p. 344-361.

([2]) C. DELATTRE, *Mém. Serv. Carte géol. Fr.*, 1952.

([3]) E. JEREMINE, *Ann. Soc. géol. Nord.*, 69, 1949, p. 376-383.

([4]) S. KRYLATOV, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 1963 (sous presse).

([5]) J. NICOLAS et J.-P. SAGON, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 4683.

([6]) J. BOULADON, G. MACHAIRAS et J.-P. PROUHET, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 191.

([7]) A. OVTRACHT, *Esquisse paléogéographique d'une province ferromanganésifère viséenne de la Mésogée du Sud-Ouest* (*Congrès d'Oviedo*, 1962) (sous presse).

([8]) A. OVTRACHT, 87e *Congrès des Sociétés savantes*, 1962, p. 557-566.

(*Laboratoire de Géologie régionale de la Faculté des Sciences de Paris.*)

STRATIGRAPHIE. — *Les formations à végétaux de Joursac (Cantal) peuvent être datées du Villafranchien par l'analyse pollinique.* Note (*) de Mlle **Suzanne Durand** et M. **Roger Rey**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Dans le gisement fossilifère de Joursac, Mammifères et végétaux étaient considérés comme associés dans un même horizon pontien ([1]), âge déterminé par la présence d'*Hipparion gracile* et étendu à la flore ([1]). Une nouvelle étude sur le terrain ([2]) a montré la nécessité de distinguer la cinérite à *Hipparion* des formations à plantes : localisées, l'une à l'Ouest, les autres à l'Est du village de Joursac, la première recouvre vers 880 m des argiles et calcaires stampiens, les secondes reposent vers 780 m directement sur le granite à mica blanc. La cinétite à *Hipparion* est située stratigraphiquement sous la « brèche andésitique » qui, érodée, a contribué au remplissage d'une « fosse » dans laquelle s'accumulaient également des dépôts à débris végétaux : argiles, cinérites, diatomites. Ce remplissage apparaît donc, en réalité, postérieur à la formation de la brèche et *a fortiori* au gisement de Mammifères.

Pour compléter ces observations, des échantillons ont été prélevés dans la « fosse à végétaux » : à la base du gisement vers 790 m; au niveau de la route de Servières, à proximité de ce village vers 865 m, puis vers 890 m. L'étude de ces sédiments sera reprise dans une publication plus détaillée; il ne sera question ici que des résultats de l'analyse pollinique.

Le niveau inférieur et celui de la route de Servières sont caractérisés par une très grande abondance des grains de pollen appartenant au genre *Pinus* (75 à 80 % des grains du spectre); parmi les autres grains :

— les formes qui, dans le Nord-Ouest de l'Europe, existent jusqu'à la fin du Pliocène, ne sont représentées que par des grains très rares (moins de 0,5 %) de : *Sciadopitys*; *Nyssa*; *Inaperturopollenites hiatus* (R. Pot.) Th. et Pf.; *Tricolpopollenites liblarensis* (Th.) *fallax* (R. Pot.) Th. et Pf.; *Tricolporopollenites edmundi* (R. Pot.) Th. et Pf.;

— les pollens caractéristiques du Pléistocène ancien (Tiglien) sont relativement abondants et bien conservés : *Tsuga*, *Pterocarya*, *Carya* (ce dernier le plus fréquent des trois);

— les genres appartenant aux assemblages polliniques généralement observés jusqu'au Pléistocène moyen sont ici : *Alnus* (très abondant), *Salix*, *Betula*, *Quercus*, *Ulmus*, *Tilia*, *Fagus*, *Juglans*, *Ilex*, Éricacées. Les pollens de plantes herbacées sont rares. Il faut signaler, en outre, les pollens de : *Larix*, *Abies*, *Picea* (ce dernier abondant).

Dans le niveau supérieur, les formes pliocènes manquent; celles du Tiglien sont encore représentées par les grains de pollen de *Carya* assez nombreux; on observe une nette diminution du genre *Pinus* encore associé à *Picea*,

Salix, *Betula*, *Quercus*, *Juglans*, *Ilex*; *Ulmus* et *Fagus* sont beaucoup plus fréquents qu'aux niveaux inférieurs; il y a quelques plantes herbacées.

Cette association indique un climat relativement chaud; la présence de *Tsuga*, *Carya*, *Pterocarya* ne permet pas d'envisager un âge plus récent que le début du Quaternaire. L'absence des genres qui disparaissent à la fin du Miocène et l'extrême rareté de ceux qui sont généralement abondants au Pliocène se remarquent également sur la liste des végétaux déterminés d'après les empreintes dans laquelle manquent également *Sciadopitys*, *Sequoïa*, *Nyssa*, *Liquidambar*, mais aussi les Myricacées ([2]) et d'autres groupes dont les pollens sont répandus au Miocène. Il est donc permis de conclure que l'assemblage pollinique de Joursac est d'âge villafranchien (Tiglien) et renferme encore quelques rares formes (parfois douteuses) du Pliocène qui peuvent être remaniées. Cette association est très proche de celle qui vient d'être décrite dans les cinérites du lac Chambon ([3]).

En établissant l'âge villafranchien de la partie inférieure des dépôts à végétaux connus à l'Est de Joursac, l'analyse pollinique confirme les conclusions proposées en 1957 ([5]) : distinction d'ordre chronologique entre les cinérites à faune pontienne localisées à l'Ouest et les formations ayant livré des témoins de la flore cantalienne; prolongation au cours du Pléistocène de l'activité des failles affectant la zone orientale. Les « basaltes des plateaux » qui recouvrent les sédiments à débris de plantes ne peuvent donc plus être attribués au Pliocène, mais doivent être regardés comme appartenant au Quaternaire.

(*) Séance du 21 octobre 1963.
([1]) M. Boule, *Bull. Serv. carte géol. Fr.*, 8, bull. 54, 1896.
([2]) G. Depape et P. Grangeon, 83e *Congrès Soc. Sav.*, 1958, p. 153-170.
([3]) H. Elhai et A. Rudel, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2093.
([4]) P. Marty, *Flore miocène de Joursac* (*Rev. Haute-Auvergne*, 1903).
([5]) R. Rey, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 14, 1957, p. 325-327.

(*Institut de Géologie de la Faculté des Sciences de Rennes.*)

EMBRYOLOGIE VÉGÉTALE. — *Développement de l'embryon chez le* Moehringia pentandra *J. Gay* (*Caryophyllacées*). Note (*) de M. **Jean-Louis Guignard** présentée par M. René Souèges.

L'embryogénie du *Moehringia pentandra* se superpose à peu près parfaitement à celle de l'*Arenaria serpyllifolia*, ce qui montre la parenté des genres *Moehringia* et *Arenaria*, et, de façon plus générale, confirmerait la grande homogénéité des lois embryogéniques chez les Caryophyllacées.

Les travaux de R. Souèges [1], P. Crété [2], V. Devine [3], et N. Pal [4] sur les Caryophyllacées, ainsi que notre récente étude sur le *Dianthus Armeria* [5], prouvent que l'étude embryogénique des Caryophyllacées peut apporter une aide précieuse pour résoudre le problème de la classification de cette famille. Ces recherches permettraient de détacher, d'une part, les tribus des Dianthées et, d'autre part, celles des Paronychiées et des Polycarpées, tandis que les Scléranthées se montreraient très proches des Alsinées. De façon plus précise, il est apparu que l'*Arenaria serpyllifolia*, considéré comme une Alsinée, présente certaines différences avec la *Sagina procumbens*, de la même tribu, tandis qu'il s'apparente étroitement, au point de vue embryogénique, avec le *Scleranthus perennis*, l'un des représentants des Scléranthées. Le *Stellaria uliginosa*, présente, quant à lui, des formes de transition entre les genres *Sagina* et *Scleranthus*.

Le *Moehringia pentandra* est une Alsinée très voisine des *Arenaria* par l'ensemble de ses caractères morphologiques et anatomiques. Il nous a semblé intéressant de voir à la lumière des données embryogéniques quelles pouvaient être les affinités de cette espèce.

Le premier cloisonnement de l'oospore (*fig.* 1) est transversal et sépare une cellule apicale *ca* et une cellule basale *cb* (*fig.* 2). Celle-ci ne se divise plus dans la suite; elle représente l'élément le plus inférieur du suspenseur et se convertit bientôt en une vésicule micropylaire de forme irrégulière; il en sera fait abstraction, dès maintenant, dans l'histoire embryogénique de la plante.

En effet, la cellule apicale se substitue intégralement à la cellule-œuf primordiale; c'est à elle seule que s'appliquent les lois embryogéniques. Cette cellule apicale se segmente transversalement pour donner deux éléments superposés *cc* et *cd* (*fig.* 3). Peu après, l'élément *cc* se partage à son tour, par une paroi horizontale (*fig.* 4), en deux nouvelles cellules *l* et *l'*; l'élément *cd* subit une semblable division et donne naissance aux deux cellules *m* et *ci* (*fig.* 5). Il se constitue ainsi une tétrade linéaire seconde en C_2.

Le blastomère intermédiaire *m* se segmente le premier par une paroi méridienne (*fig.* 6). Les cellules *l* et *l'* se divisent à leur tour de la même façon, tandis que le blastomère inférieur *ci* se partage par une cloison

horizontale en deux cellules superposées *n* et *n'* (*fig.* 7). Un proembryon à 16 cellules s'édifie ensuite par bipartition de ces éléments (*fig.* 8, 9 et 10) : les cellules des trois étages supérieurs *l*, *l'* et *m* se segmentent pour donner quatre cellules circumaxiales; les cellules *n* et *n'* se divisent transversa-

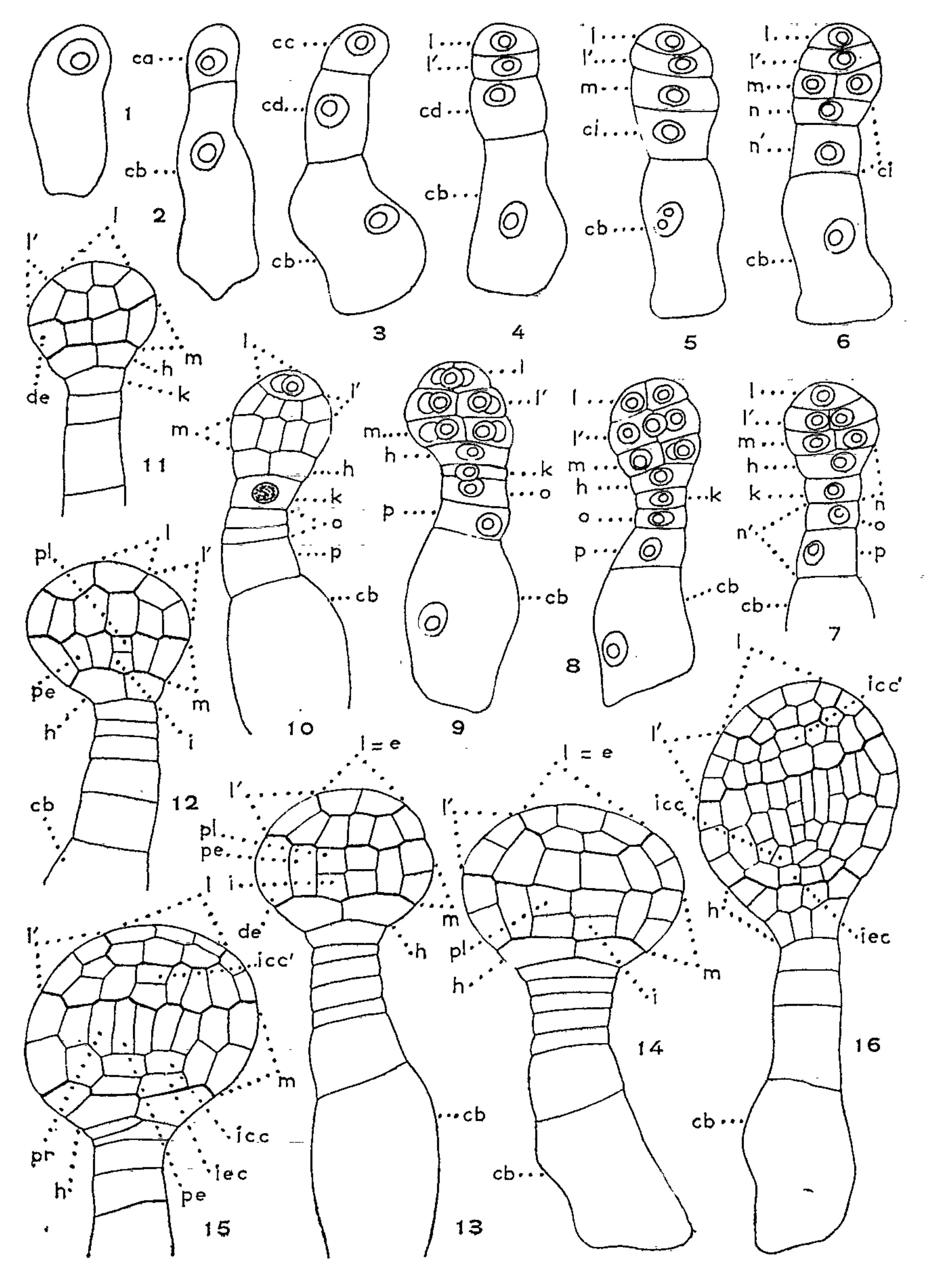


Fig. 1 à 16. — Les principaux stades du développement de l'embryon.

ca et *cb*, cellule apicale et cellule basale du proembryon bicellulaire; *cc* et *cd* cellules filles de *ca*; *l*, cellules filles supérieures de *cc* ou épiphyse, *e*; *l'*, cellules filles inférieures de *cc* ou partie cotylée proprement dite; *m*, cellules filles supérieures de *cd* ou partie hypocotylée; *ci*, cellules filles inférieures de *cd*; *n* et *n'*, cellules filles de *ci*; *h*, cellule fille supérieure de *n* ou partie médiane de la coiffe, *k*, cellule fille inférieure de *n*; *o* et *p*, cellules filles de *n'*; *de*, dermatogène; *pe*, périblème; *pl*, plérome; *i*, cellule mère des initiales de la stèle, *icc*, et de l'écorce, *iec*, de la racine; *pr*, péricycle (G × 224).

lement et font apparaître une file de quatre éléments, *h*, *k*, *o*, *p*. Au terme de ces divisions, le proembryon, toujours abstraction faite de la cellule basale, devrait comporter seize blastomères, mais le retard que subissent les cloisonnements au niveau de *l* ne permet pas de rencontrer cette forme dioctocellulaire (*fig.* 9 et 10).

La segmentation se poursuit dès lors selon un rythme plus rapide. L'étage *l'*, qui, au sommet de l'embryon, forme une épiphyse, *e*, se divise assez peu et par des cloisons tangentielles (*fig.* 14, 15 et 16); il est uniquement à l'origine du cône végétatif de la tige. L'étage *l'* correspond à la partie cotylée proprement dite; il donne naissance aux deux cotylédons et aux premières cellules de la région supérieure du cylindre central. Les quatre éléments qui le constituent (*fig.* 10) se segmentent tangentiellement et séparent, vers l'extérieur, le dermatogène (*fig.* 11). Les quatre cellules intérieures, se cloisonnant verticalement, engendrent ainsi, sous l'épiderme, les premières cellules du périblème et, autour de l'axe, les premières cellules de plérome du cône végétatif (*fig.* 12, 13 et 14). Ces quatre cellules de plérome, par de nouvelles parois verticales, donnent, au voisinage du périblème, des éléments homologues des éléments péricycliques de l'hypocotyle et de nouvelles cellules circumaxiales qui se partagent transversalement (*fig.* 15) : les éléments supérieurs voisins de l'épiphyse représentent les initiales de la stèle du côté de la tige (*icc'*); les inférieurs constituent les cellules mères du méristème vasculaire de ce même organe.

L'étage *m* donne naissance à l'hypocotyle. Des cloisons tangentielles individualisent tout d'abord le dermatogène (*fig.* 11), puis, dans les cellules intérieures, d'autres cloisons verticales séparent, extérieurement, sous le dermatogène, les premiers éléments de périblème (*fig.* 12). Dans les nouvelles cellules adjacentes à l'axe, il se constitue des parois transversales à la suite desquelles il se différencie, vers le haut, les premiers éléments du plérome (*fig.* 12, 13 et 14), qui se cloisonnent bientôt longitudinalement pour isoler le péricycle, *pr* (*fig.* 15) et, vers le bas, des éléments, *i* (*fig.* 12, 13 et 14); ceux-ci se segmentent transversalement pour engendrer à la fois les initiales de la stèle, *icc*, et celles de l'écorce de la racine, *iec* (*fig.* 15 et 16).

L'étage *h* se divise par une cloison verticale en deux cellules juxtaposées (*fig.* 10 à 15). Dans les éléments ainsi engendrés, s'établissent d'abord de nouvelles parois verticales, puis des cloisonnements horizontaux apparaissent (*fig.* 15 et 16). Ces diverses segmentations sont à l'origine de la coiffe. Les cellules *k*, *o* et *p*, après quelques divisions transversales (*fig.* 10 à 15), donnent un filet-suspenseur de trois à cinq éléments, reliant la vésicule haustoriale à l'embryon proprement dit.

Ainsi, l'embryon du *Moehringia pentandra* se développe selon des lois identiques à celles qui président à l'édification du sporophyte de l'*Arenaria serpyllifolia*, ce qui confirme la très grande parenté des genres *Arenaria* et *Moehringia*; ce dernier diffère avant tout du premier par la présence d'une

strophiole sur la graine; il convient en outre, de noter que ses espèces ont souvent été réparties dans le genre *Arenaria*.

La connaissance précise des lois de la segmentation permet ainsi de préciser les affinités des genres dans une même famille, et cela, en se basant sur des critères assurément plus profonds que ceux qu'on peut attendre de simples études morphologiques. Il faut cependant reconnaître que rares sont les espèces où les différenciations des régions fondamentales du corps de l'embryon ou de la plante se font avec autant de régularité et à l'aide d'un aussi petit nombre de cellules. Dans la majorité des cas, le grand nombre des blastomères rend délicate l'observation de caractères embryogéniques aussi fins que le mode de formation précis des initiales, du périblème, du plérome, etc. Or c'est à ce niveau et à ce niveau seulement, que se traduisent sans doute, les différences embryogéniques entre les genres.

C'est-à-dire que celles-ci ont les plus grandes chances de nous échapper lorsque nous n'avons pas affaire à des familles répondant à un type embryonomique où la segmentation se réalise de manière simple.

Les Caryophyllacées font heureusement partie de ces familles — peu nombreuses hélas — et il y a, pensons-nous, grand intérêt à poursuivre l'étude embryogénique précise de ces groupes particulièrement favorables.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) R. Souèges, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 709 et 894; 206, 1938, p. 1404; 221, 1945, p. 41; 222, 1945, p. 320.

(2) P. Crété, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 588; 226, 1948, p. 111; 228, 1949, p. 336.

(3) V. Devine, *J. of Bot.*, 37, 1950, p. 197-208.

(4) N. Pal, *Proc. Nat. Inst. Sc. India*, 18, 1952, p. 363-378.

(5) J.-L. Guignard, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 756.

(*Laboratoire de Botanique générale de la Faculté de Pharmacie de Paris.*)

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Étude morphologique des rameaux du* Lycopodium selago *L.; structure et fonctionnement de l'apex.* Note (*) de Mme **Arlette Nougarède** et M. **Jean-Edme Loiseau**, présentée par M. Lucien Plantefol.

L'apex végétatif du *Lycopodium selago* construit des verticilles foliaires souvent imparfaits (tétramères, pentamères ou hexamères) dont la disposition peut être interprétée par un nombre d'hélices foliaires égal au nombre de feuilles présentes dans le verticille. L'apex, non médullarisé, pourvu d'un cordon provasculaire axial, est *cependant zoné* : une zone axiale, peu basophile, s'oppose à un méristème de flanc plus actif; les initiums foliaires naissent sur des *soubassements typiques*, mais les cellules axiales se divisent régulièrement après la surrection des feuilles et envoient des dérivées au méristème de flanc.

Le *Lycopodium selago* est une espèce à tige dressée et à ramification dichotome. Les feuilles stériles, portées par le sporophyte, sont petites et recouvrent entièrement la tige. Des renseignements concernant leur phyllotaxie ont déjà été fournis par Braun [1] et par Borrel [2]. L'observation d'une tige âgée, à la loupe binoculaire, montre que les feuilles sont disposées en des sortes de verticilles, mais s'insèrent, sur la tige, à des niveaux légèrement différents. L'étude de sections longitudinales confirme cette observation et prouve que le raccord à la stèle des traces foliaires d'un même verticille ne s'effectue pas tout à fait à la même hauteur. Ces verticilles imparfaits existent-ils dès l'origine ou résultent-ils d'inégalité de croissance ? L'examen de coupes transversales effectuées dans la région d'initiation foliaire fournit soit des aspects de verticilles parfaits, soit des aspects de verticilles imparfaits. Il semble donc que

EXPLICATION DES FIGURES.

Lycopodium selago L., matériel provenant de Puy Ferrand (Monts Dore).

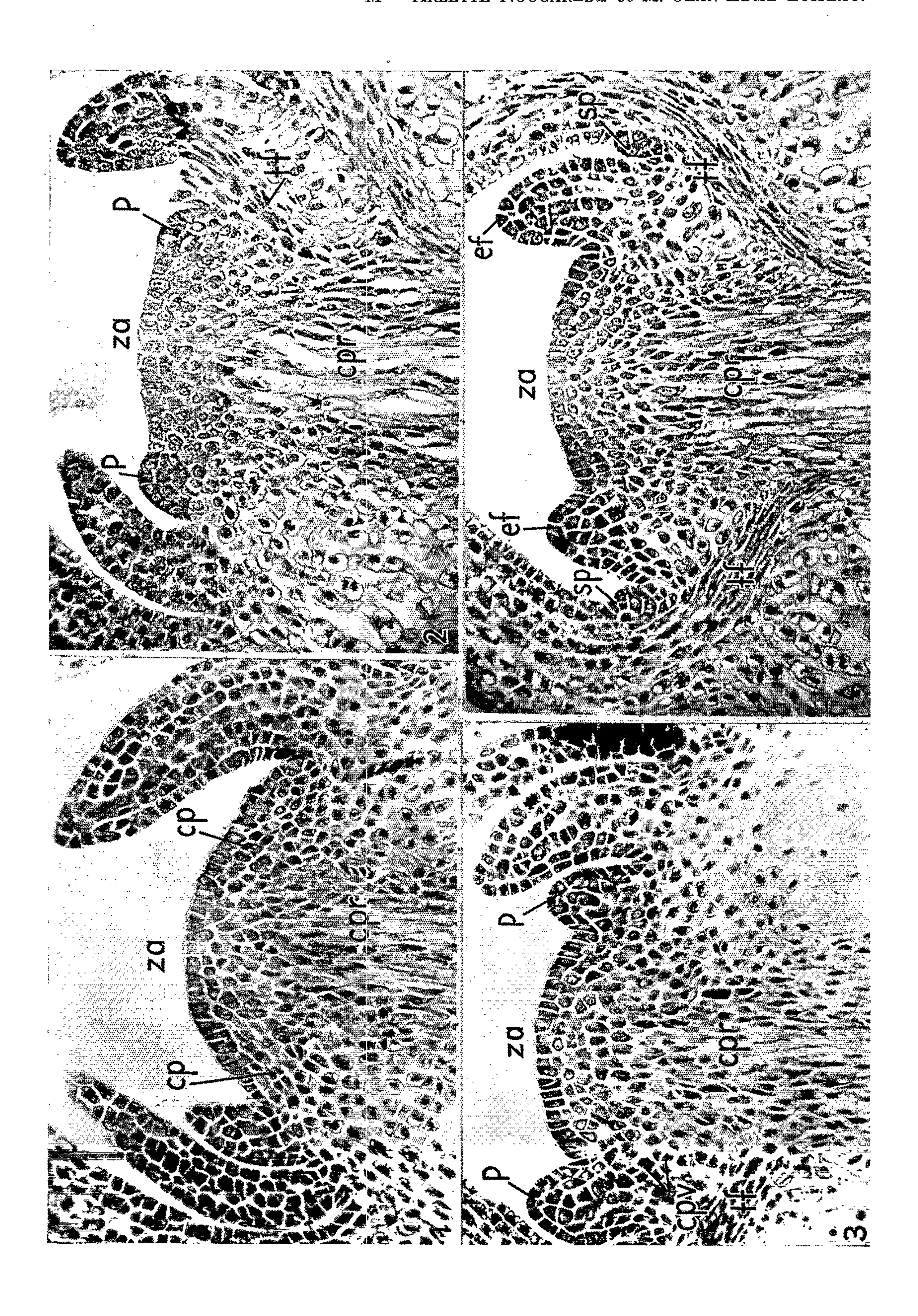
Fig. 1 à 4. — Technique de Brachet; sections longitudinales de 5 μ d'épaisseur (G × 425).

Fig. 1. — Apex préparant, sur ses flancs, par des cloisonnements périclines d'épaississement *cp* et par des divisions anticlines d'élargissement, les soubassements de futurs initiums foliaires. Zone apicale axiale, *za*, peu basophile, montrant en surface des cellules étroites ou « initiales » des auteurs et passant vers le bas au cordon provasculaire axial, *cpr*.

Fig. 2. — Individualisation de deux primordiums *P*, successivement initiés sur un même diamètre apical. Cellules axiales au cytoplasme peu basophile, mais aux nucléoles volumineux; *tf*, trace foliaire se raccordant, sans fenêtre foliaire, au cordon provasculaire axial *cpr*.

Fig. 3. — Surrection des primordiums *P* et augmentation de la basophilie de la zone axiale, *za*, où quelques cloisonnements sont reconnaissables. Flancs toujours vivement colorés par la pyronine. *cpv*, cellules provasculaires en cours d'édification; *cpr*, cordon provasculaire; *tf*, trace foliaire.

Fig. 4. — Édification de l'épi sporifère. Apex entouré des ébauches foliaires *ef*, plus tard fertiles. Zone axiale, *za* peu basophile, cellules situées à l'aisselle des ébauches vivement colorées. *sp*, ébauches de sporange; *tf*, trace foliaire se raccordant, sans fenêtre foliaire, au cordon provasculaire axial *cpr*.


za
cp
cpr
p
ff
ef
sp
cpv
2
3
4

le méristème apical du *Lycopodium selago* puisse produire l'un ou l'autre type de verticille. Cependant la prudence s'impose dans l'estimation des niveaux d'insertion, car une très faible obliquité du plan de coupe est susceptible de provoquer l'apparence de verticilles imparfaits. Mais l'examen de sections longitudinales, pratiquées au niveau de l'apex sur un diamètre où se forment, à l'opposé l'un de l'autre, deux initiums foliaires d'un même verticille, ne révèle pas une initiation rigoureusement simultanée et plaide en faveur d'un très léger décalage dans les temps d'initiation foliaire (*fig.* 2).

Dans un bourgeon à verticilles hexamères (*schéma* 1) on peut tracer six parastiques sénestres (l'une d'entre elles a été matérialisée par une flèche sur le schéma 1), six parastiques dextres ou douze orthostiques (comme AB sur le schéma 1) qui traduisent l'alternance régulière des verticilles. Le long des parastiques, la contiguïté est assurée par chevauchement : *les parastiques offrent donc les caractères d'hélices foliaires*, mais il n'est pas possible de distinguer le système d'hélices réelles. Il existe six hélices foliaires de sens inconnu. Les verticilles tétramères et pentamères, d'ailleurs les plus fréquents, conduisent à des constatations identiques. *Le nombre des hélices est généralement le même que celui des feuilles dans le verticille et il n'est pas possible d'en préciser le sens.*

Comme en témoigne le schéma 1, une bulbille, *b*, peut occuper la position d'une feuille qu'elle remplace alors dans le système phyllotaxique (28 *b*), mais elle peut aussi s'intercaler entre les pièces d'un verticille, localisation déjà signalée par les anciens auteurs. Les bulbilles se différencient tardivement et ne se distinguent pas des primordiums foliaires au début de leur développement. Elles forment des feuilles disposées par paires suivant deux hélices foliaires (schéma 1, 28 *b*).

Ces faits étant acquis, nous avons examiné la structure et le fonctionnement de l'apex lors de la construction des feuilles stériles sur des tiges âgées (*fig.* 1 à 3, technique de Brachet).

Sur la figure 1, le méristème, large et légèrement bombé, est entouré de deux jeunes émergences latérales déjà bien développées. Des cellules étroites et allongées occupent l'axe; elles constituent le cordon provasculaire axial, *cpr*, remontant au-dessus des dernières ébauches produites, jusqu'à la zone axiale centrale, *za*, faiblement basophile. L'assise apicale axiale superficielle montre quatre à six cellules hautes et étroites à cytoplasme peu colorable, mais à nucléoles volumineux et souvent vivement colorés. Ces cellules sont les *initiales axiales* des auteurs. De part et d'autre de celles-ci de petites cellules très fortement colorées par la pyronine individualisent un méristème de flanc. Sur le flanc gauche (*fig.* 1) des cellules superficielles très étroites témoignent d'un accroissement horizontal des zones périphériques par divisions anticlines. Dans les assises latérales de rang 2 et 3, on remarque aussi de chaque côté de la section de fréquents cloisonnements périclines (*fig.* 1, *cp*). *Des flancs épais et larges se construisent*

donc par le jeu de divisions à la fois anticlines et périclines. Simultanément, quelques cloisonnements périclines, mais aussi anticlines, se font au niveau des « initiales ».

Dans le massif apical ainsi préparé, deux nouveaux primordiums (*fig.* 2, *P*) seront successivement initiés à très peu de temps l'un de l'autre par des cloisonnements périclines superficiels et sous-épidermiques, en des lieux

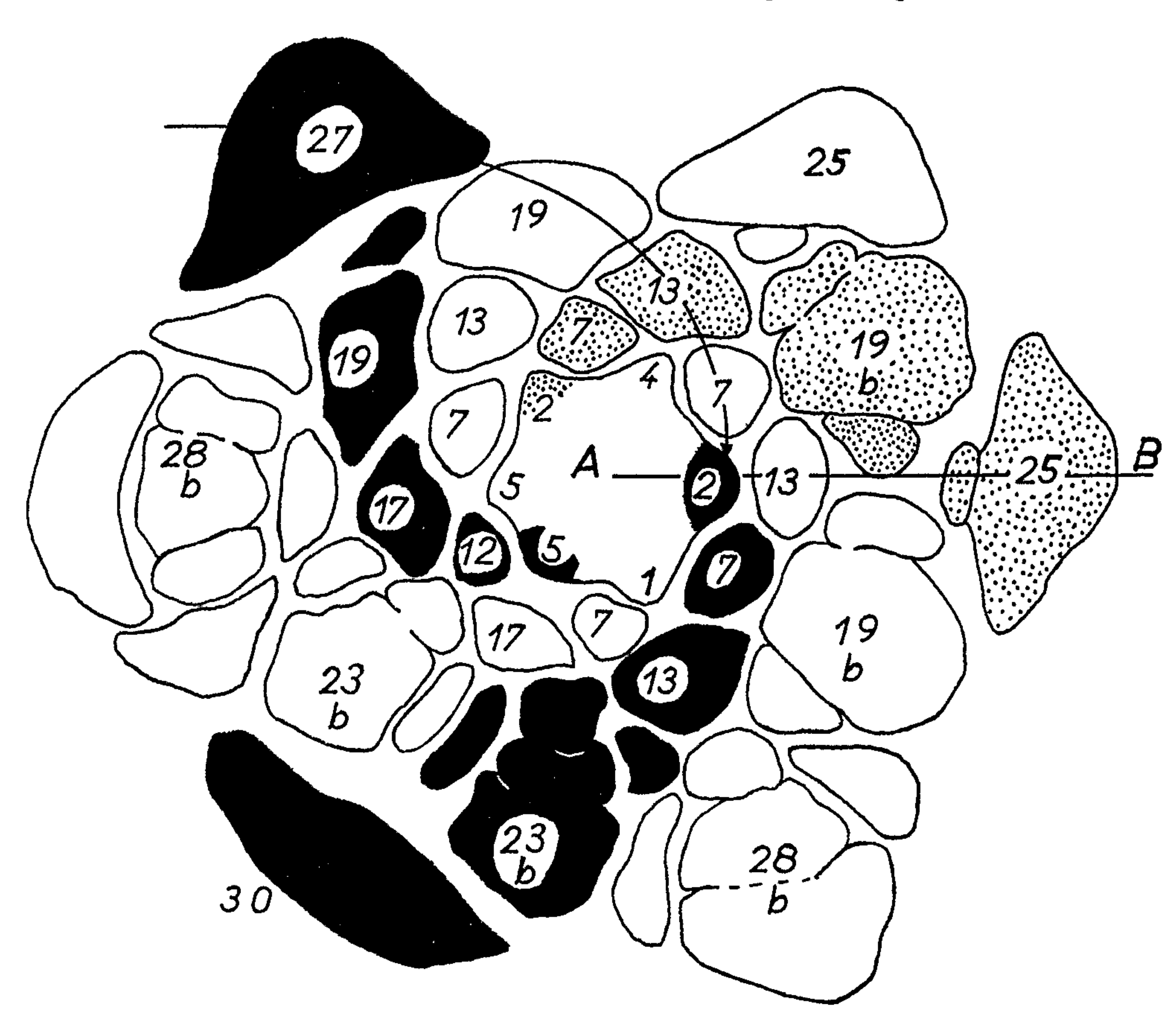


Schéma I. — Bourgeon à verticilles hexamères, section transversale : numérotation des feuilles et des bulbilles, *b*, à partir de l'apex, dans l'ordre de leur rattachement à la tige. Les pièces situées au même niveau portent le même numéro. Indication des six parastiques dextres; tracé de l'une des six parastiques sénestres (flèche) et de l'une des douze orthostiques, AB.

où l'affinité pour la pyronine s'accroît notablement. Les primordiums foliaires s'individualisent donc au niveau de cellules mises en place latéralement par un accroissement horizontal et un épaississement particulier : *ils naissent sur des soubassements foliaires.* Les territoires apicaux précédemment définis sont toujours reconnaissables à ce stade (*fig.* 2). Peu après, les deux primordiums précédemment formés (*fig.* 3, *P*) sur le même diamètre, se soulèvent au-dessus de l'apex. On remarque alors de fréquentes divisions périclines ou anticlines axiales, au niveau des initiales des auteurs où la pyroninophilie s'accroît et dans la zone axiale

centrale. Cependant les *cellules situées à l'aisselle des primordiums sont toujours les plus fortement colorées par la pyronine et les plus fréquemment en division.*

Des cellules provasculaires (*fig.* 3, *cpv*) sont mises en place à la base des primordiums naissants par des cloisonnements longitudinaux; les traces foliaires (*fig.* 2 et 4, *tf*) se raccordent au cordon provasculaire axial, *cpr*, *sans fenêtre foliaire.*

Lors de la formation de l'épi sporifère, l'apex offre une structure et une zonation identiques (*fig.* 4). Les sporanges, *sp*, naissent alors de cloisonnements périclines superficiels, sur la face ventrale des feuilles bien développées.

Ainsi, chez le *Lycopodium selago*, si l'activité des cellules latérales de l'apex demeure toujours prépondérante dans la préparation des soubassements foliaires et dans la restauration de flanc après la surrection des primordiums, des cellules issues de cloisonnements axiaux sont régulièrement englobées dans l'organogenèse latérale. Toutefois, le résultat essentiel de l'activité apicale axiale est l'édification de la stèle compacte et sans fenêtres foliaires, caractéristique de ces plantes. La participation axiale à l'édification des feuilles est réglée par des processus réguliers; les diverses zones de l'apex sont entièrement interdépendantes.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(¹) BRAUN, 1831, *cf.* J. C. SHOUTE, *Morphology in Verdoon Manual of Pteridology*, Nyhoff, The Hague, 1938.

(²) M. L. BORREL, *Diplôme d'Études supérieures*, Clermont-Ferrand, 1959.

(*Laboratoire de Botanique de l'École Normale Supérieure de Paris* et *Laboratoire de Botanique de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.*)

HISTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Nouvelles recherches sur l'anatomie du tissu cambial d'arbres cultivé* in vitro. *Comparaison avec certaines structures pathologiques*. Note (*) de M. **Clément Jacquiot**, présentée par M. Roger Gautheret.

Le tissu cambial des arbres, qu'il s'agisse des premiers isolements ou des tissus repiqués se présente comme un parenchyme cellulosique dépourvu d'organisation, où sont dispersées des cellules lignifiées homologues à des vaisseaux. On n'y observe jamais de fibres, de fibres trachéides ni de parenchyme ligneux.

Dans des Notes antérieures [(1) à (3)] j'ai souligné l'absence d'organisation de tous les tissus néoformés par le cambium d'arbres cultivé *in vitro* : dans tous les cas étudiés, qu'il s'agisse des premiers isolements ou de tissus repiqués, ces tissus consistent en un parenchyme non lignifié englobant, soit des îlots de cellules lignifiées formées par des éléments disjoints d'assises génératrices ou simplement inclus dans le parenchyme, soit des cellules lignifiées isolées.

L'examen détaillé de ces cellules lignifiées chez les essences suivantes :

a. Premiers isolements : *Populus tremula L.*, *Castanea vesca* Gaertn., *Quercus sessiliflora* Sm., *Q. pedunculata* Ehr., *Q. suber* L., *Fagus sylvatica* L., *Betula verrucosa* Ehr., *Fraxinus excelsior* L., *Tilia parvifolia* Ehr., *Ulmus campestris* L., *P. avium* Moench., *Eucalyptus gomphocephala* A. Di.

b. Tissus repiqués : *P. tremula*, *C. vesca*, *B. verrucosa*, *T. parvifolia*, *U. campestris*, *Prunus avium*, *E. gomphocephala*,

a permis les observations suivantes :

1° En aucun cas ces cellules ne sont homologues à des fibres libriformes, à des fibres trachéides ou à des cellules de parenchyme ligneux.

2° Les cellules lignifiées peuvent présenter, soit les caractères de vaisseaux normaux ou plus ou moins modifiés de l'essence considérée, soit ceux de cellules lignifiées à réseau d'épaississements réticulés semblables à celles des tissus de transfusion.

Chez toutes les essences les dimensions des vaisseaux sont beaucoup plus faibles que dans le bois normal et n'atteignent, suivant l'essence, que 1/10 à 1/5 de la normale pour la longueur, 1/5 à 1/3 pour le diamètre.

La présence de vaisseaux présentant tous les caractères spécifiques normaux de ponctuation et de perforation est constante chez *P. tremula* et *B. verrucosa*, qu'il s'agisse des premiers isolements ou des tissus repiqués. En particulier, chez cette dernière essence, les vaisseaux sont munis de perforations scalariformes normales. Chez *F. excelsior* les vaisseaux possèdent les parois épaisses caractéristiques de l'essence. Dans d'autres cas on observe des modifications légères du type normal des vaisseaux : chez *T. parvifolia* et *U. campestris* une proportion plus ou moins élevée des vaisseaux ne possèdent plus d'épaississements spiralés.

Les vaisseaux normaux, munis de ponctuations aréolées conformes au type spécifique, peuvent coexister avec des cellules à épaississements réticulés. On observe aussi des formes intermédiaires : vaisseaux possédant des ponctuations aréolées circulaires normales et des ponctuations aréolées scalariformes. On trouve même, cas fréquent chez les tissus de *Quercus*, des cellules présentant vers une extrémité des ponctuations aréolées normales et à l'autre extrémité des épaississements réticulés avec souvent une zone intermédiaire de ponctuations aréolées scalariformes.

La cellule à épaississements réticulés apparaît ainsi comme un vaisseau dégradé.

Chez *Prunus avium* les éléments lignifiés sont exceptionnels et chez *Castanea vesca* les vaisseaux qui, lors des premiers repiquages, sont aussi nombreux que les cellules réticulées, se raréfient ensuite, et vers le 15e repiquage les tissus ne consistent plus qu'en parenchyme à membranes cellulosiques avec des cellules réticulées devenues elles-mêmes sporadiques.

Les tissus repiqués d'*U. campestris* décrits dans une Note précédente ([3]) se présentent le plus souvent comme une masse sans consistance formée de nodules de parenchyme cohérent noyés dans un mucilage provenant de la gélification de la paroi de grandes cellules allongées. Chez certaines souches ces tissus ont une consistance ferme et contiennent des faisceaux de vaisseaux aréolés, normaux sauf l'absence ou la raréfaction des épaississements spiralés. Ces vaisseaux semblent provenir de la différenciation des cellules longues qui, dans les autres souches, subissent une lyse précoce.

Les cellules lignifiées sont le plus souvent courbées et, lorsqu'elles sont groupées, forment des nodules cyclisés. Cependant chez *P. tremula*, *B. verrucosa* et, à un moindre degré, chez *U. campestris*, on observe fréquemment des faisceaux ou des files rectilignes de vaisseaux.

La comparaison avec des structures pathologiques du bois (graisse du chêne, tumeurs provoquées par *Agrilus biguttatus* Fab., etc.) montre que les fibres et les fibres trachéides sont les éléments les plus sensibles aux perturbations de la nutrition des tissus. Elles se raréfient ou disparaissent sous l'action des attaques parasitaires et sont totalement absentes des tissus en culture. Le parenchyme ligneux, très abondant dans les structures pathologiques, n'est jamais représenté dans les tissus en culture où seuls subsistent des vaisseaux, normaux ou dégradés jusqu'au stade de cellules à épaississements réticulés.

(*) Séance du 21 octobre 1963.
([1]) *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1468.
([2]) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 960.
([3]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 557.
([4]) *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 1246.

HYSTOPHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Remarques sur la teneur en scopolétine des cultures de tissus de Tabac anergiés sains et infectés par le virus de la mosaïque du Tabac* [1]. Note (*) de

MM. **Pierre Benveniste, Léon Hirth, Somashekhar Munavalli et Guy Ourisson**, présentée par M. Roger Gautheret.

Les tissus de Tabac anergiés cultivés *in vitro* contiennent sensiblement plus de scopoline et de scopolétine que les plantes dont ils proviennent.
Contrairement aux plantes virosées les tissus anergiés infectés par le virus de la mosaïque du Tabac ne sont pas plus riches en scopolétine que les tissus sains.
La signification des observations rapportées tant en ce qui concerne les réactions des tissus de plantes infectées par des virus qu'en ce qui concerne l'anergie est discutée.

Les cultures de tissus de Tabac anergiés auxquels on a inoculé le virus de la mosaïque du Tabac (VMT) contiennent 30 fois moins de ce virus que les feuilles des plantes dont elles proviennent [2]. Les raisons de cette faible teneur des cultures de tissus en virus restent encore obscures. On sait toutefois que l'infection par du VMT s'accompagne chez les plantes d'une exaltation de la synthèse de certains phénols, particulièrement de celle de la scopolétine [3] et de l'acide chlorogénique [4]. Dans certains cas on a admis que l'accumulation de phénols par la plante parasitée pouvait représenter un aspect des réactions de défense de celle-ci à une agression parasitaire. Dans cette optique, nous avons étudié la teneur des cultures de tissus de Tabac anergiés virosés ou non en scopolétine.

Matériel et méthodes. — Les cultures de tissus anergiés de Tabac ont été utilisées dans des conditions qui ont été décrites par ailleurs [2]. Les phénols recherchés ont été d'abord identifiés puis, dans un second temps, dosés.

A. *Mise en évidence et identification de la scopolétine.* — Les cultures de tissus sont lyophyllisées, extraites à l'éther de pétrole pour éliminer les lipides puis extraites de nouveau dans un soxhlet au méthanol pendant 24 h. Une fraction de l'extrait méthanolique est prélevée et chromatographiée en une dimension sur papier Whatman n° 2 avec des phénols témoins. Le système (butanol, 40; acide acétique, 10; eau, 50) est utilisé et les taches sont révélées grâce à leur fluorescence en lumière ultraviolette (tableau I).

L'extrait méthanolique est ensuite hydrolysé par HCl N pendant 30 mn. Une fraction de l'hydrolysat est chromatographiée sur papier comme il a été dit et le reste repris à l'éther et chromatographié sur silice. La colonne est éluée avec un gradient discontinu de chloroforme dans l'éther de pétrole. Pour une teneur de 40 % de chloroforme un produit sort et est recristallisé dans le benzène; les cristaux obtenus fondent à 206°. Le spectre ultraviolet est superposable à celui d'un échantillon

TABLEAU I.

R_f des phénols témoins.			R_f des substances présentes dans l'extrait.	
Acide chlorogénique (*).	Scopoline (**).	Scopolétine.	Avant hydrolyse.	Après hydrolyse.
-	0,54	-	0,54	
0,69	-	-	0,69	
-	-	0,86	0,86 (***)	0,85

(*) Acide chlorogénique.
(**) Glucoside de la scopolétine.
(***) La fluorescence est très faible.

de scopolétine standard. Un spectre de résonance magnétique nucléaire confirme qu'il s'agit de la méthoxy-6 hydroxy-7 benzopyrone ([5]). Un dérivé est préparé par action du diazométhane et identifié par un spectre de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) comme la scoparine (diméthoxy-6.7 benzopyrone). Le produit isolé est donc bien la scopolétine.

Le tableau I montre que les cultures de tissus de Tabac contiennent de la scopolétine et un dérivé de cette dernière. L'examen des taches permet d'affirmer que la majeure partie des phénols de l'extrait est constituée par un dérivé de la scopolétine dont le R_f coïncide avec celui de la scopoline. La scopolétine n'existe qu'en faibles quantités à l'état libre.

B. *Dosage de la scopolétine.* — Le dosage des phénols qui nous intéressent a été effectué après hydrolyse acide de l'extrait, c'est-à-dire sous forme de scopolétine. La teneur en scopolétine des fractions donnant une tache fluorescente spectrophotométriquement dans l'ultraviolet à 340 mμ. Le tableau II rapporte les résultats des mesures effectuées.

TABLEAU II.

		Cultures saines.			Cultures virosées.
Ages des cultures...		3 semaines.	6 semaines.	11 semaines.	6 semaines.
Scopolétine en μg pour 1 g de poids sec.	Expérience I......	725	1260	1030	810
	» II.....	145	780	670	640
	» III....	-	810	-	890

On voit que : 1° il n'y a pas de différence significative entre la teneur en scopolétine des tissus sains et celle des tissus virosés du même âge; 2° la teneur des tissus anergiés de Tabac en scopolétine varie au cours de la croissance; 3° si l'on compare les valeurs obtenues à celles indiquées dans la littérature ([6]) la quantité de scopolétine trouvée dans les cultures de tissus est plus importante que celle trouvée dans la plante.

CONCLUSION. — On sait que dans le cas des plantes l'agression virale se traduit par une synthèse sensiblement accrue de polyphénols ([1]). Il semble donc que les cultures de tissus de Tabac aient à cet égard un comportement très différent de celui de la plante d'origine et qu'elles

posent le problème de la généralité de l'exaltation de la synthèse des polyphénols comme réaction des tissus de plantes à l'infection par un virus. Les observations rapportées permettent également d'évoquer le problème de la transformation tumorale dans le cas des tissus de plante. On sait, en effet, que les tissus anergiés ont des propriétés tumorales [7]. Celles-ci se manifestent entre autres par la disparition de la sensibilité de ces tissus à l'auxine. Ce phénomène pourrait être dû au fait que les tissus anergiés contiennent suffisamment d'auxine pour assurer leur propre croissance; or, la scopolétine peut servir de substrat à l'indolacétique-oxydase et prévenir ainsi la destruction de l'auxine. On pourrait être amené à penser que la présence de scopolétine dans les cultures de tissus anergiés de Tabac est liée à l'anergie. Toutefois la question n'est pas si simple. En effet, il faut signaler que Martin [4] attribue à la scopoline une activité antiauxinique qui serait responsable du nanisme des plantes virosées. La présence d'importantes quantités de scopoline dans les cultures de tissus devrait alors se manifester par une inhibition de leur pouvoir de prolifération. Le fait qu'il n'en est rien permet de mettre une fois de plus l'accent sur l'originalité des cultures de tissus végétaux. Il tend, d'autre part, à montrer que les processus conduisant à l'établissement de l'anergie ne sont probablement pas dus à des modifications affectant exclusivement la métabolisme auxinique.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) Travail réalisé avec l'aide de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique.

(2) L. Hirth, *Thèse*, Paris, 1958.

(3) R. J. Best, *Austr. J. Exp. Biol. Med.*, 26, 1948, p. 223-226.

(4) C. Martin, *Thèse*, Paris, 1960.

(5) Les spectres de R. M. N. ont été mesurés en solutions dans le deutéchloroforme, à 60 mC avec le tétraméthylsilane comme étalon interne. Celui de la scopolétine présente les bandes suivantes : $3{,}95.10^{-6}$ (Ar—O—Me); Quartet Ax : doublets centrés à 6,27 et $7{,}62.10^{-6}$, J = 10 c/s (—C(H)=C(H)—CO—); 6,87 et $6{,}93.10^{-6}$ (deux protons aromatiques para, non couplés). Le spectre de la scoparine présente deux bandes à 3,92 et $3{,}95.10^{-6}$ (A_2—$(OMe)_2$), le quartet Ax précédent non modifié et une seule bande due à deux protons aromatiques non couplés à $6{,}85.10^{-6}$.

(6) L. J. Dewey et W. Stepka, *Arch. Biochem. Biophys.*, 100, 1963, p. 91.

(7) R. J. Gautheret, *La culture des tissus végétaux*, Paris, 1959.

(Laboratoire des Applications biologiques du Centre de Recherches nucléaires du C. N. R. S., Strasbourg-Cronenbourg.)

ÉCOLOGIE VÉGÉTALE. — *Une mesure écologique de la quantité d'éclairement et de l'irradiation* (1). Note (*) de MM. **Jacques De Sloover** et **Tony Marynen**, transmise par M. Louis Emberger.

La méthode de Dore et Friend, utilisant la propriété de l'anthracène en solution benzénique de polymériser en dianthracène insoluble sous l'action de la lumière, permet d'obtenir un grand nombre de mesures simultanées. Elle est applicable à de nombreux problèmes d'écologie.

En 1958, Dore (2) propose et décrit brièvement une élégante méthode de mesure de la quantité d'éclairement. Basé sur la propriété de l'anthracène ($C_{14}H_{10}$) en solution benzénique de polymériser en dianthracène $(C_{14}H_{10})_2$ sous l'action de la lumière, ce procédé n'a pas suscité jusqu'ici les applications dont il paraît susceptible. Seul Friend (3) a apporté à cette méthode quelques modifications intéressantes que des difficultés matérielles ne lui ont pas permis d'exploiter. De leur côté, Marquis et Yelenosky (4), se sont bornés à exposer en détail les manipulations impliquées par la relation de Dore.

L'irradiation et/ou la quantité d'éclairement sont mesurées dans cette méthode par la quantité de dianthracène insoluble formé sous l'action de la lumière, ou, de manière plus élégante, par la concentration résiduelle en anthracène après filtration de la solution benzénique exposée.

Il est évident que la relation entre concentration en anthracène d'une part et irradiation d'autre part, est fonction du matériel employé et notamment des dimensions, de la forme et de la qualité du verre des bouteilles jouant le rôle de récepteurs. Un étalonnage est donc indispensable.

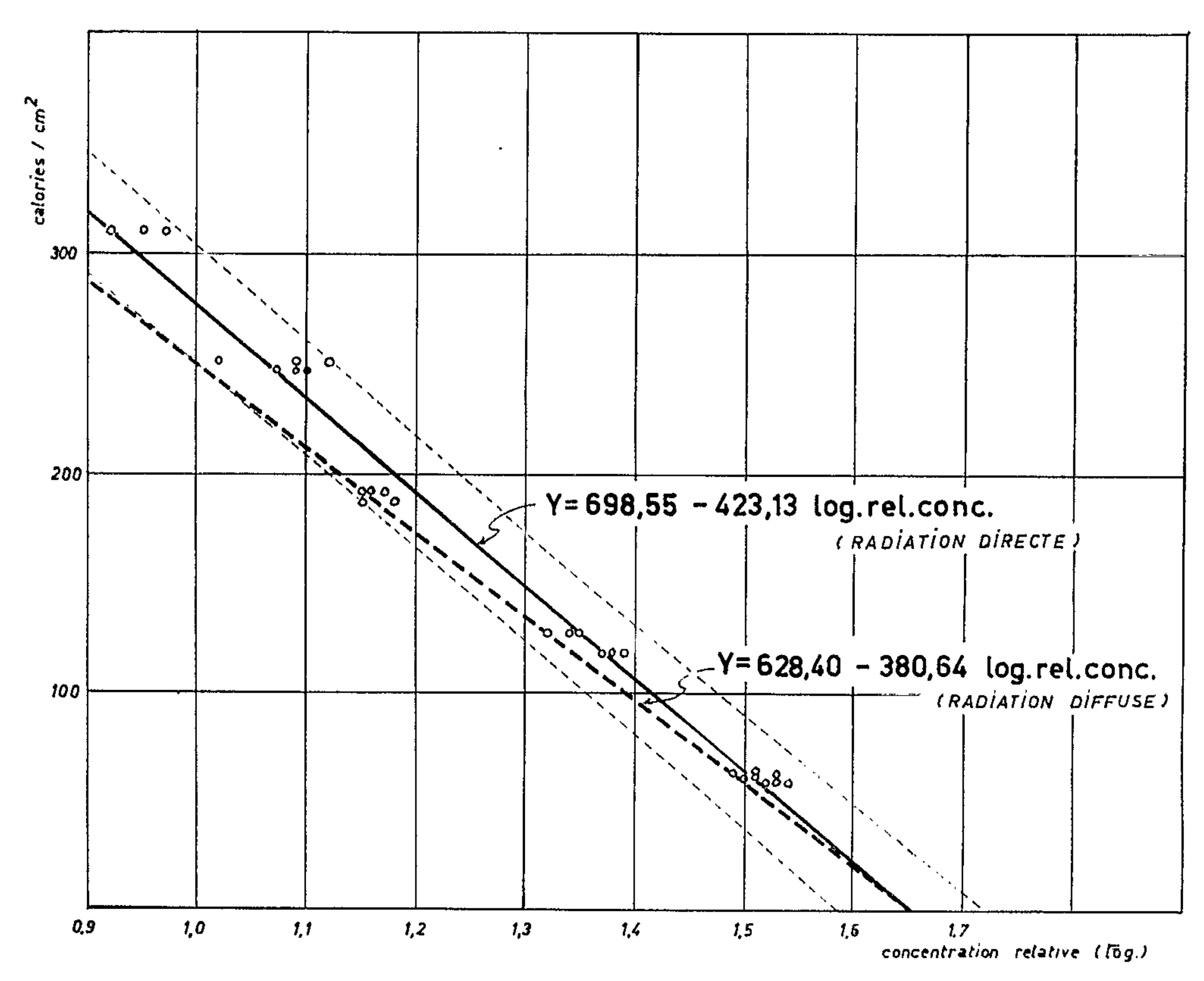
Le récepteur couramment utilisé dans nos essais est un flacon parallèlipipédique, plat à arêtes arrondies (hauteur : 11,5 cm; largeur : 4,5 cm; profondeur : 2,8 cm), d'une contenance de 63 ml environ. Un couvercle métallique vissé, tapissé de caoutchouc protégé par une mince feuille d'aluminium ou d'étain assure une fermeture hermétique.

La concentration de départ de la solution varie entre 5 et 7 g d'anthracène par litre de benzène. Une solution contenant 7 g/l permet la mesure d'une irradiation de 600 cal.cm^{-2}, ce qui correspond *grosso modo* au rayonnement global maximal normal sous nos latitudes au cours d'une journée.

On sait que l'anthracène absorbe aux longueurs d'onde de 380, 360, 340 et 324 mμ. Le verre ordinaire ne transmettant que très peu en deçà de 350 mμ, la sensibilité du récepteur est pratiquement limitée à la bande ultraviolette de grande longueur d'onde, à la limite du violet, entre 350 et 400 mμ. Le but des mesures étant l'évaluation du rayonnement global

dans la totalité du spectre, la méthode ne sera valable que si l'énergie absorbée par le récepteur représente une fraction quasi constante du rayonnement, quelle que soit par exemple la proportion de diffus et de direct.

En vue de l'établissement des droites de calibrage, plusieurs séries d'observations furent réalisées. Dans chacune d'elles, des flacons-récepteurs étaient installés sur la terrasse d'observation du Laboratoire du Rayonnement de l'Institut Royal Météorologique d'Uccle, à proximité immédiate des thermopiles de référence.



Relation entre la concentration relative (log.) en anthracène et l'irradiation directe et diffuse. Le trait interrompu indique les limites de l'intervalle de confiance pour le niveau de 95 %.

Les concentrations en anthracène ont été déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman, modèle B, réglé assez paradoxalement à 400 mμ. Il semble en effet logique dans le cas présent d'effectuer les mesures de transmittance à 350 mμ, soit au centre de la bande d'absorption d'une solution benzénique d'anthracène. Ainsi que le préconise Friend ([3]), il a cependant été jugé préférable de travailler à 400 mμ malgré la perte de précision, celle-ci étant largement inférieure à celle qu'occasionneraient les dilutions importantes indispensables à 350 mμ. Cette analyse doit encore s'effectuer aussitôt que possible après l'exposition des flacons à

la lumière de façon à éviter une sous-estimation qui résulterait de la décomposition thermique du dimère à l'obscurité.

La figure démontre la corrélation très satisfaisante observée entre la concentration résiduelle après exposition des flacons à la lumière et les enregistrements directs. Deux essais effectués respectivement par temps couvert et ensoleillé ont donné lieu aux régressions suivantes :

$$Y = 628,40 - 380,64 \log A \quad \text{(rayonnement diffus)} \quad (r = 0,990 \text{ pour } n = 32 \text{ observations}),$$

$$Y = 698,55 - 413,13 \log A \quad \text{(rayonnement direct prédominant)}$$
$$(r = 0,992 \text{ pour } n = 33 \text{ observations}),$$

où Y est l'irradiation en $cal.cm^{-2}$ sur une surface horizontale (rayonnement global) et A est la concentration résiduelle de la solution après filtration.

Outre la linéarité de ces relations on remarquera que, pour un éclairement de l'ordre de 300 $cal.cm^{-2}$, l'erreur atteint au maximum 10 %. Les essais de calibrage ont également démontré que, si la couleur du fond sur lequel reposent les récepteurs influence le taux de polymérisation, ces variations restent dans des limites très acceptables et ne justifient pas d'interprétation séparée.

La nature et la précision de l'information, exceptionnelles eu égard au grand nombre de mesures simultanées possibles, le coût relativement modique du procédé, enfin la robustesse des « récepteurs » désignent tout particulièrement cette méthode méconnue aux fins de nombreux problèmes d'écologie. Parmi ceux-ci, trois questions relevant de disciplines diverses (limnologie, photologie forestière, détermination d'héliocycles) ont permis d'éprouver la validité de la méthode; leurs résultats résumés ci-dessous seront détaillés dans une prochaine publication.

L'évolution saisonnière du microclimat de rayonnement au niveau du sol dans trois biotopes (prairie, plantation de peupliers, forêt de chênes-charmes) a pu être suivie. Dans chacun de ces habitats forestiers par rapport à la prairie prise comme référence, les valeurs relatives moyennes de l'irradiation, expression de la densité variable du dôme feuillé, s'appuient sur des mesures s'étendant sur une à cinq journées; leur intérêt se trouve rehaussé par l'obtention de valeurs absolues caractéristiques des saisons.

La méthode sera encore utile en hydrobiologie pour établir les valeurs du rayonnement dans l'habitat aquatique. La courbe obtenue, même dans le cas d'un étang aux eaux relativement troubles, vérifie bien la loi de l'extinction globale, fonction logarithmique de la profondeur, et permet le calcul du cœfficient d'extinction.

Effectuée ici dans le cas particulier d'un tronc d'arbre, la détermination d'un héliocycle est grandement facilitée par la méthode de Dore. Ce type de détermination répond précisément à l'important problème écologique de la dispersion du rayonnement sur les pentes en fonction de l'orientation, de la saison et des moments de la journée.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) La terminologie des grandeurs utilisées ici respecte les recommandations formulées par R. DOGNIAUX et CH. PERRIN DE BRICHAMBAUT, *Inst. Roy. Météor. Belg.*, Contr. n° 79, Uccle, 1963.

(2) W. G. DORE, *Ecology*, 39, 1958, p. 151.

(3) M. T. FRIEND, *E. Afric. Agric. J.*, 25, 1959, p. 110.

(4) D. A. MARQUIS et G. YELENOSKY, *U. S. D. A.*, *Northeastern For. Exp. Station*, n° 165, 1962.

(*Laboratoire d'Écologie végétale de l'Université Catholique de Louvain.*)

ZOOLOGIE. — *Trois régions privilégiées contribuent principalement à la morphogenèse du tube digestif chez les Amphibiens Anoures; observations chez la Grenouille agile* (Rana dalmatina *Bon.*). Note (*) de M. **Jacques Albert**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Chez les Amphibiens Anoures, le développement de l'appareil digestif est très lent. Le tractus digestif de la larve de *Rana dalmatina* est édifié en 29 jours. En effet, c'est seulement au stade 43 de R. Cambar et Br. Marrot [1] que la croissance de la spirale de l'intestin est définitivement arrêtée. Quelles sont les transformations majeures par lesquelles le massif endodermique, initialement rectiligne et apparemment symétrique (éclosion spontanée, stade 26), se modèle graduellement en une structure spiralée, complexe et fortement asymétrique (tube digestif larvaire fonctionnel, stades 37 et suivants) ?

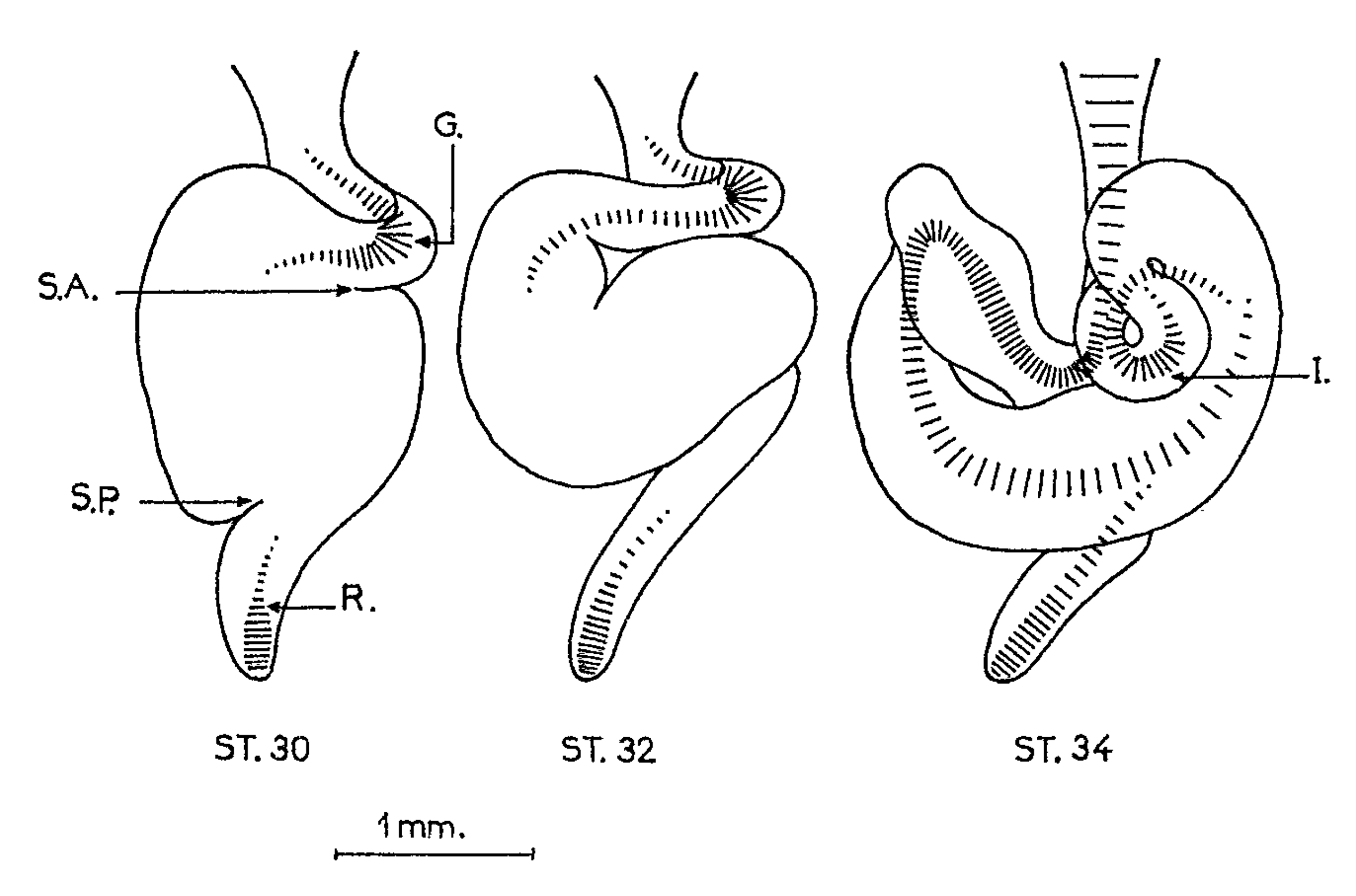
Peu après l'éclosion (stade 28), l'archentéron disparaît, excepté au niveau de l'estomac et du rectum où il subsiste sur une courte étendue. La masse endodermique reste compacte et rectiligne. Le modelage du tractus digestif se réalise d'abord par la flexion vers la gauche du futur matériel gastro-duodénal, puis par la formation du sillon intra-endodermique antérieur, rapidement suivie de l'apparition du sillon intra-endodermique postérieur (stades 28-31; *voir* figure).

Le matériel générateur de l'intestin moyen glisse en direction ventrale et subit, dès ce moment, un début d'enroulement. Nous observons alors l'envahissement progressif de la région antérieure gauche du cœlome par les spires intestinales en cours de différenciation. Au contraire, l'estomac, le duodénum et leurs glandes annexes sont rejetés sur le côté droit de la cavité cœlomique; ils conserveront cette situation chez la larve âgée.

Dès 1961, nous avons étudié le mode de formation et de progression de la lumière digestive secondaire dans l'endoderme [2]. Aujourd'hui, nous pouvons préciser qu'elle existe en premier lieu dans deux régions : l'estomac et le rectum, où elle est constituée par des vestiges de l'archentéron. Puis, ces deux cavités entériques primaires s'accroissent secondairement, l'une dans la zone gastro-duodénale simultanément en direction antérieure et postérieure, l'autre dans la zone rectale où elle se développe en direction antérieure (stades 32-34). Enfin, une étroite lumière se creuse au niveau du point de rebroussement de l'intestin (stades 33-34). Les facteurs de creusement de cette troisième cavité, apparue « *de novo* », sont particulièrement actifs car celle-ci progresse rapidement vers l'estomac et le rectum. Au stade 35, les trois lumières partielles se sont rejointes; de la bouche à l'anus, la cavité digestive est alors ininterrompue; 33 h plus tard, la larve commence à se nourrir.

Nous avons pensé que les modalités de creusement de la cavité entérique au sein de la masse endodermique compacte cachaient un phénomène plus général et nous avons supposé l'existence correspondante de trois zones de croissance (gastro-duodénum, point de rebroussement, rectum). Diverses expériences devaient démontrer l'exactitude de cette hypothèse.

Les unes, utilisant la thermocautérisation superficielle de l'intestin comme technique de marquage, ont permis de prouver que le point de rebroussement en particulier était le centre d'une région d'intense activité mitotique.



Trois phases du développement du tube digestif.
(Vue ventrale schématique : stades 30, 32 et 34.)
Les régions hachurées sont douées d'une activité morphogénituque élevée.
La densité des traits varie avec l'intensité de cette activité.
G., gastro-duodénum; I., point de rebroussement de l'intestin; R., rectum;
S. A., sillon intra-endodermique antérieur; S. P., sillon intra-endodermique postérieur.
Ni le foie, ni le pancréas ne sont schématisés.

vité mitotique. Celle-ci s'exerce également de part et d'autre du point de rebroussement en direction antérieure et postérieure.

D'autres expériences ont eu pour objet d'augmenter la pression hydrostatique du liquide cœlomique grâce à l'artifice de la pronéphrectomie bilatérale. On provoque ainsi des croissances différentielles de l'endoderme et de son enveloppe mésodermique ([3]). En effet, le développement du mésoderme est inhibé, mais non celui de la muqueuse digestive qui doit se plisser et envahit la cavité entérique. Il apparaît donc des discordances entre les deux feuillets. L'intensité de ces plissements endodermiques est maximale dans les régions où la multiplication des cellules de la muqueuse digestive est la plus intense. Ainsi en est-il au niveau du point de rebroussement de l'intestin, du gastro-duodénum et du rectum.

L'intensité des discordances endo-mésodermiques décroît régulièrement de part et d'autre de ces trois régions privilégiées (4) (*voir* figure).

Il est frappant de constater une étroite correspondance entre la localisation de ces zones et celle des premières ébauches de la cavité digestive larvaire. Leur extension progressive au cours de l'ontogenèse, puis leur fusion confirment le bien-fondé de ce rapprochement. Chez *Alytes obstetricans*, M. Delsol et M. Th. Zervudacki viennent de montrer qu'au niveau de ces trois zones particulières se manifesteront, plus tardivement, les premiers remaniements cellulaires de la métamorphose (5). Cette nouvelle acquisition confirme donc le résultat de nos recherches.

En observant la morphologie de l'intestin, dont l'enroulement est remarquablement régulier, on pourrait penser qu'il est l'aboutissement de la croissance harmonieuse d'une unique région de l'endoderme, antérieure par exemple. Il n'en est rien. La croissance du tube digestif est complexe et discontinue dans le temps et dans l'espace. Elle dépend essentiellement de l'activité morphogénétique de trois régions privilégiées dont nous avons mis en évidence l'existence, l'évolution et le rôle capital. Nous n'avons encore aucune indication précise sur les facteurs qui déterminent le synchronisme de l'activité de ces territoires, initialement séparés les uns des autres.

(*) Séance du 14 octobre 1963.
(1) *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 88, 1954, p. 168-177.
(2) *Thèse de Doctorat en Biologie animale*, Bordeaux, 1961.
(3) J. Albert et R. Cambar, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 1900.
(4) *Bull. Biol. Fr. Belg.* (sous presse).
(5) *C. R. Soc. Biol.*, 157, 1963, p. 65-66.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences, Bordeaux.*)

ZOOLOGIE. — *Observations nouvelles sur le trajet du vaisseau glomérulaire efférent et l'existence d'artères aglomérulaires dans le rein des Batraciens.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Berton**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Nous avons précisé grâce aux techniques d'anatomie par corrosion, le trajet du vaisseau glomérulaire efférent chez certains Batraciens Urodèles et Anoures. Simple tube endothélial, il longe la capsule de Bowman, le collet, puis le segment contourné proximal et se jette dans les capillaires péritubulaires issus de la veine porte rénale très près de la face supérieure du rein. La présence des artères aglomérulaires est exceptionnelle.

D'après Policard [1], l'artériole glomérulaire efférente irrigue les segments à bâtonnets. Selon Nussbaum [2] et Chase [3], ce vaisseau peut se diriger aussi bien vers la face supérieure que vers la face inférieure du rein. Pour d'autres [[4], [5]], l'artériole efférente se divise de nombreuses fois avant d'atteindre les capillaires tubulaires. La plupart de ces auteurs font mention des *arteriæ rectæ* mais ne les décrivent que sommairement.

Pour préciser le trajet des artères glomérulaires, nous avons appliqué la technique d'anatomie par corrosion à l'étude de la vascularisation rénale chez une centaine d'individus appartenant aux espèces *Triturus cristatus*, *Hyla arborea*, *Rana dalmatina*, *Rana esculenta*, *Bufo bufo*. Une pompe de Lillehei, adaptée aux faibles débits, permet la perfusion pulsatile sous pression contrôlée des artères rénales (30 cm d'eau) et des veines portes rénales (8-10 cm d'eau), avec une solution de Ringer modifiée. La veine cave postérieure, cathétérisée, est la voie de retour du liquide de perfusion. Quand les reins sont exsangues (30 mn), on pratique la double injection (aorte, veines afférentes) de solutions acétoniques d'un copolymère de chlorure et d'acétate de vinyle (Rhodopas AX-85 Rhône-Poulenc). Le Rhodopas se solidifie dans les vaisseaux et résiste ensuite à la corrosion par l'acide chlorhydrique.

Nous avons observé qu'au centre de chaque glomérule, se forme un fin vaisseau efférent qui se détache du corpuscule de Malpighi au pôle vasculaire près de l'artériole afférente. Tandis que l'artériole glomérulaire afférente possède une limitante élastique interne et une couche de fibres musculaires lisses, le *vaisseau* efférent est dépourvu de ces deux structures. Chaque vaisseau efférent contourne alors la capsule de Bowman et se dirige toujours vers la face supérieure du rein sans jamais rejoindre les ramifications veineuses parcourant cette face; il accompagne toujours le segment à brosse tant que celui-ci conserve un trajet rectiligne. Sa longueur, maximale dans la moitié médiane du rein, est selon les espèces étudiées de l'ordre de 390-800 μ; cette longueur n'est plus que de 260-390 μ dans la zone externe. La lumière du vaisseau glomérulaire efférent est

toujours plus petite que celle de l'artériole afférente (7-16 μ contre 25-40 μ). De ce vaisseau rectiligne ne se détache aucune ramification; cependant il bifurque parfois avant sa jonction avec les capillaires tubulaires. Autant ces capillaires sont irréguliers et contournés, autant les vaisseaux glomérulaires efférents gardent un calibre constant (*fig.* 1). Les veinules afférentes qui parcourent obliquement la face supérieure du rein donnent naissance sans transition aux capillaires tubulaires entourant les segments

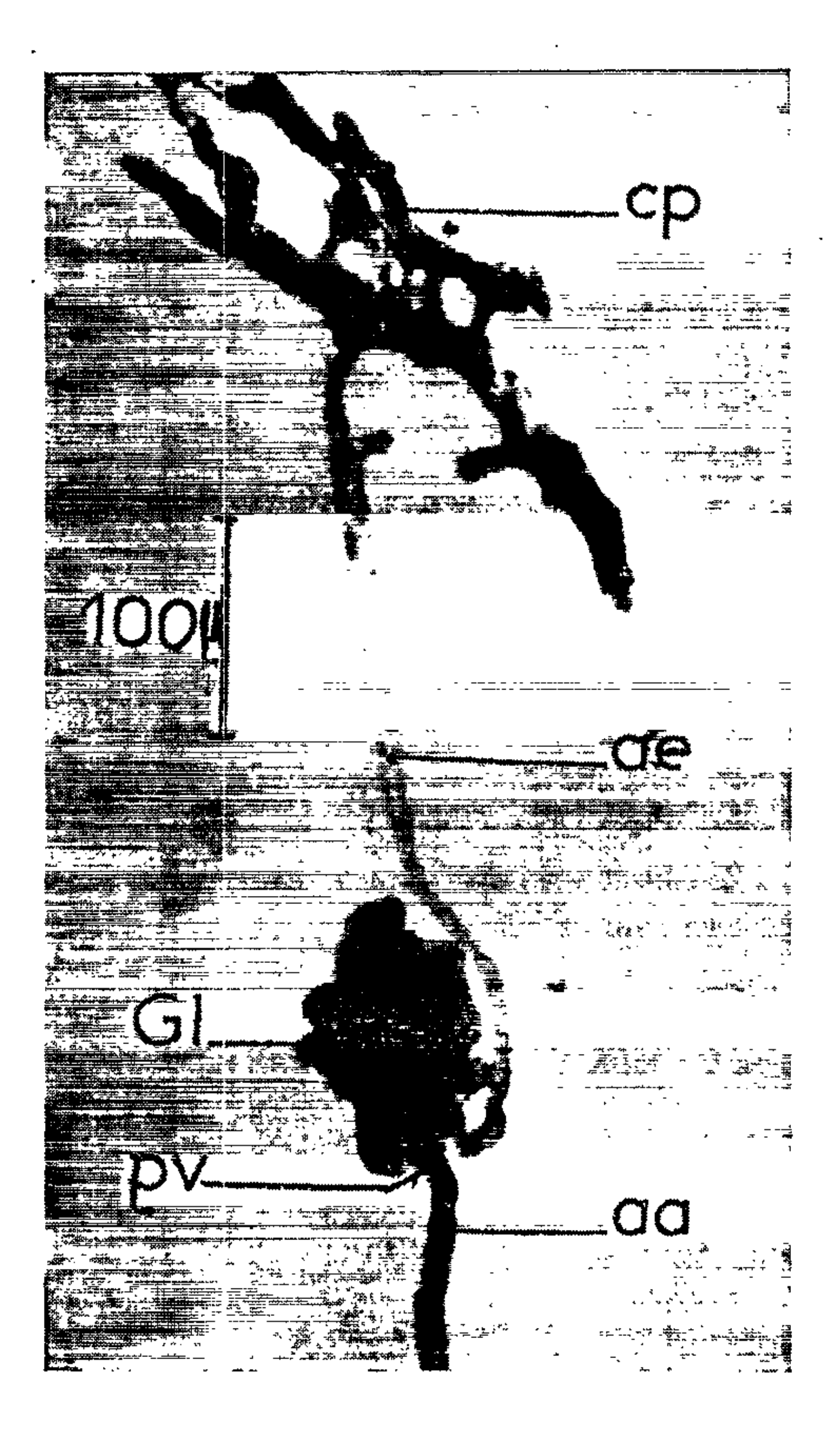


Fig. 1. — Glomérule médian et jonction du système artériel au système porte rénal chez *Bufo bufo* (moulage vasculaire).
aa., artériole glomérulaire afférente; *ae.*, vaisseau glomérulaire efférent; *cp.*, capillaires péritubulaires; *Gl.*, glomérule; *pv.*, pôle vasculaire.

à brosse. Là, se jettent les vaisseaux glomérulaires efférents. Le sang mixte, empruntant des capillaires de plus en plus larges, gagne alors les segments à bâtonnets, puis les veines efférentes de la face inférieure du rein.

Nous n'avons observé ni petits vaisseaux réunissant les artérioles glomérulaires afférentes aux efférentes ([6]), ni artérioles aglomérulaires rejoignant les capillaires péritubulaires dans la zone inférieure du rein [([2]), ([3]), ([7])]. Une seule fois dans toute la série de nos moulages, nous avons mis en évidence le trajet rectiligne d'une fine *arteria recta* sans anas-

tomose et issue de l'extrémité médiane d'une artère récurrente. Cette artère aglomérulaire traverse le parenchyme rénal et se jette dans une veine afférente de la face supérieure (*fig.* 2).

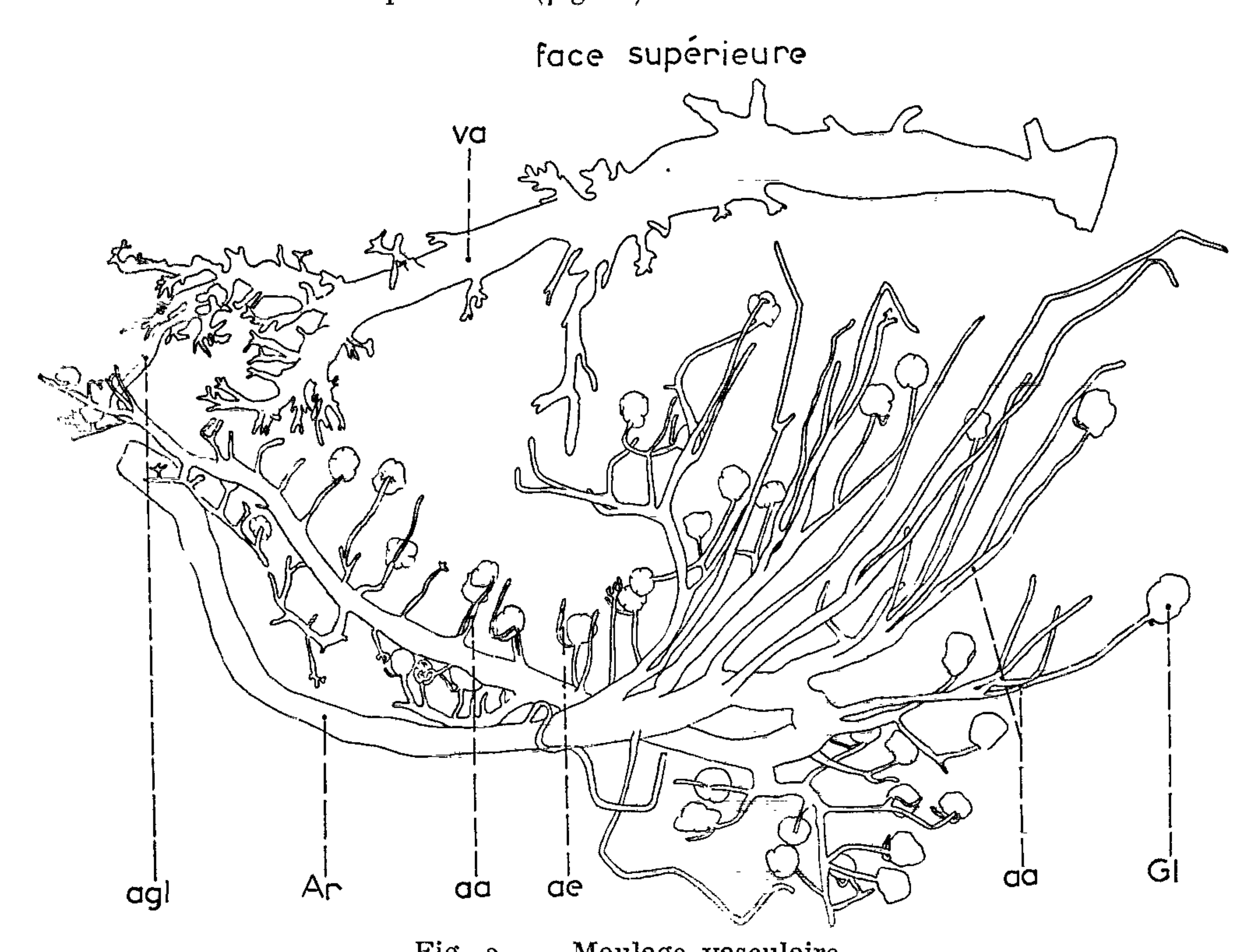


Fig. 2. — Moulage vasculaire d'une artère rénale et de ses ramifications chez *Rana esculenta.* Remarquer à gauche l'artériole aglomérulaire. *Ar.*, artère rénale; *aa.*, artérioles glomérulaires afférentes; *ae.*, vaisseaux glomérulaires efférents; *agl.*, artère aglomérulaire; *Gl.*, glomérules; *va.*, veine afférente. (G × 50.)

Conclusion. — Contrairement à l'opinion de certains auteurs [(5), (8)], la veine porte rénale semble incapable d'oxygéner le segment à brosse, siège d'une réabsorption active intense. Le rôle vecteur du vaisseau glomérulaire efférent paraît indiscutable : il conduit le sang artériel, donc l'oxygène, peu utilisé lors de l'ultrafiltration glomérulaire, près de la surface dorsale du rein. Le sang mélangé oxygène le néphron tout entier y compris le segment à brosse. Les artérioles aglomérulaires sont rares, ce qui réduit singulièrement leur signification fonctionnelle.

(*) Séance du 21 octobre 1953.

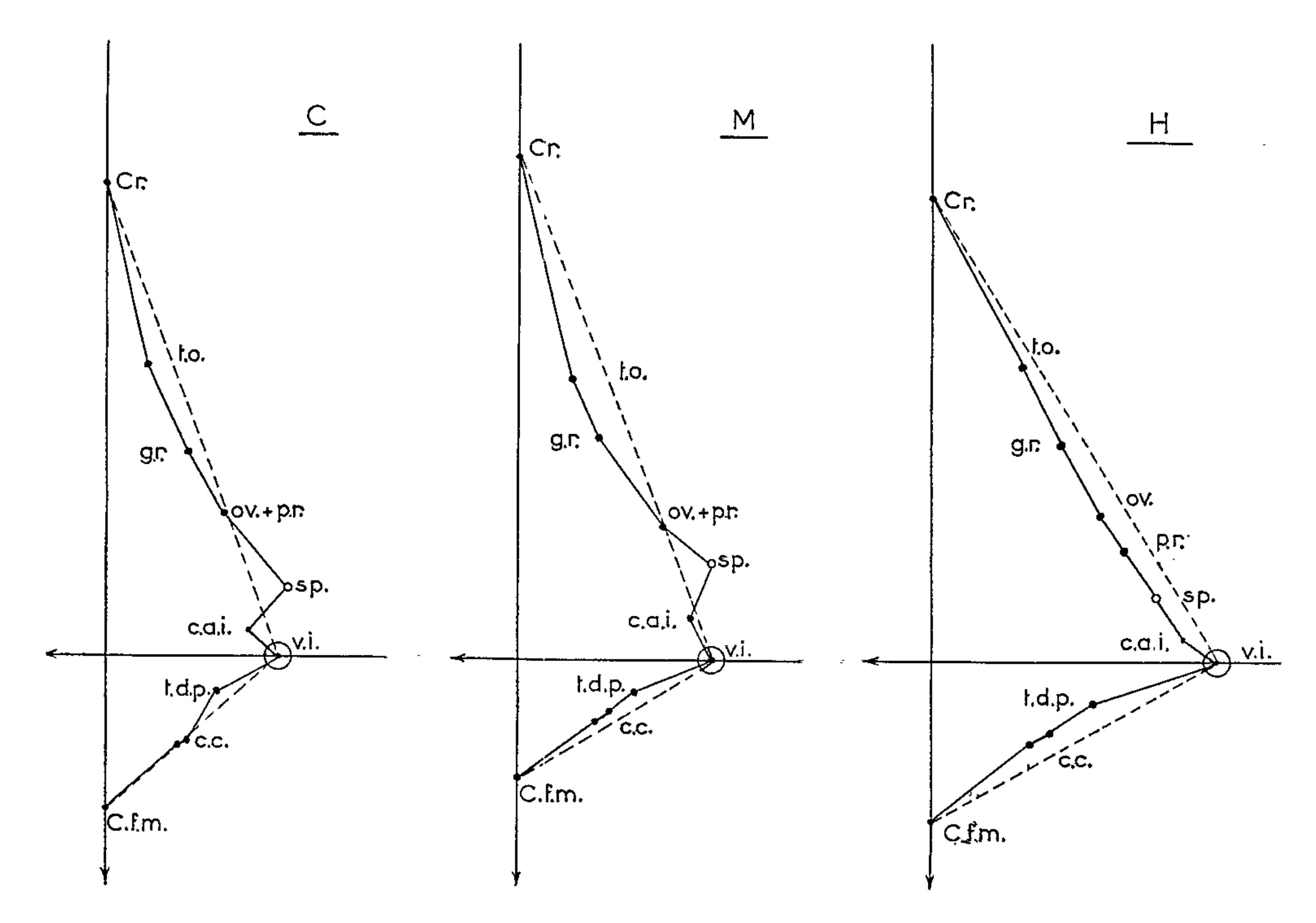
(1) A. Policard, *Arch. Anat. microsc.*, 12, 1910, p. 178-266.
(2) M. Nussbaum, *Arch. f. mikr. Anat.*, 25, 1886, p. 442-475.
(3) S. W. Chase, *J. Morphol.*, 37, 1923, p. 457-531.
(4) W. N. F. Woodland, *J. Asiat. Soc. Bengal*, 18, 1922, p. 86-118.
(5) W. von Mollendorff, *Handb. Physiol., Resorption und Exkretion*, 1929, p. 183-231.
(6) R. N. Bieter, *Amer. J. Physiol.*, 91, 1929, p. 436-460.
(7) J. M. Hayman, *Amer. J. Physiol.*, 86, 1928, p. 331-339.
(8) P. A. Bott, *Amer. J. Physiol.*, 203, 1962, p. 662-666.

(*Centre de Biologie appliquée d'Azay-le-Ferron, Indre.*

ANATOMIE COMPARÉE. — *Position « vestibulaire » des orifices de la base du crâne des Mammifères, en projection horizontale.* Note (*) de M. **Raphaël Fenart**, présentée par M. Robert Courrier.

Si, dans le système des axes vestibulaires du crâne ([1]) on projette sur le plan horizontal un certain nombre d'éléments de la base du crâne des Mammifères, des faits intéressants peuvent être notés.

Les trois stades choisis (et représentés sur la figure) sont : *Canis familiaris* (C), un semi-érigé : le *Macacus rhésus* (M), afin de les comparer au stade humain, bipède (H). Dans chaque cas ont été projetés les points suivants : le milieu de la région criblée (Cr), la portion endocrânienne des trous : optique (t. o.), grand rond (g. r.), ovale (ov.), petit rond (p. r.), ces deux derniers étant confondus dans les deux premiers stades. Le fond du conduit auditif interne est figuré en c. a. i., la portion nerveuse du trou déchiré postérieur en t. d. p., le canal condylien en c. c., et le centre du foramen magnum en C. f. m.. A ces points a été ajouté le spinion (sp), à la jonction sphèno-pètro-squameuse exocrânienne, et aussi le vestibion interne (v. i.), au centre de la boucle du canal semi-circulaire latéral, qui se trouve, par définition, dans le plan horizontal vestibulaire, et sur l'axe transversal.



Si l'on prend pour commune mesure de réduction, la valeur comprise entre les points moyens des deux condyles mandibulaires, on s'aperçoit que les points sagittaux ont une projection horizontale peu variable.

Cela est d'autant plus remarquable que le foramen magnum est l'élément le plus mobile lorsqu'il est étudié en projection sagittale. Par contre, dans ces mêmes conditions, un fait capital s'observe : l'écartement réciproque des labyrinthes (v. i.), ceux-ci étant évidemment immobiles sur des projections sagittales.

L'angle compris entre les segments de droites : v. i.-Cr. et v. i.-C. f. m. se ferme progressivement sur les crânes à mesure de l'acquisition de l'attitude bipède, et arrive chez l'Homme à une valeur moyenne de 90°.

Les points rétro-vestibulaires (c. c. et t. d. p.) évoluent « comme s'ils » étaient attirés par le mouvement latéral du vestibule. En fait, ces points et le vestibule sont refoulés latéralement par l'avancée médiane du trou occipital.

Le spinion (sp) demeure relativement fixe pendant cette évolution. Les points de la base, situés en avant de lui, forment au début un arc de cercle; celui-ci se redresse progressivement. Entre le spinion (fixe) et le labyrinthe (mobile latéralement) le fond du conduit auditif interne évolue de manière à se placer en alignement avec ces deux points. De la sorte, on assiste, au cours de l'Hominisation, à une tendance évidente à l'alignement de tous les points pré-vestibulaires, figurés ici, de la base du crâne. Le spinion semble limiter alors le mouvement de ces points. On peut concevoir assez bien ce mécanisme en considérant les rapports existant entre le spinion et les condyles, non figurés ici, lesquels ont été rendus fixes latéralement, par convention.

En somme, nous considérons que l'un des moyens d'estimer le degré d'« hominité » d'un crâne est l'étude de la projection horizontale des points de la base du crâne. Chez l'Homme actuel, ces points se situent aux environs immédiats de deux segments de droites, passant par le milieu du labyrinthe, et faisant entre eux un angle droit (position d'équilibre si l'on considère qu'ainsi, les labyrinthes sont placés, à droite et à gauche, sur un cercle dont le diamètre est : Cr.-C. f. m.).

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) A. Delattre et R. Fenart, *L'Hominisation du crâne, étudiée par la méthode vestibulaire*, C. N. R. S., Paris, 1960.

(*Laboratoire de Crâniologie comparée de la Faculté libre de Médecine, Lille.*)

EMBRYOLOGIE. — *Confirmation, au moyen de greffes, du rôle joué par la corde dorsale et les uretères primaires dans l'organogenèse de la gonade du Crapaud commun* (Bufo bufo *L.*). Note (*) de M. **Jean-Daniel Gipouloux**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les résultats de précédentes recherches ([1]) ont montré que la corde dorsale et les uretères primaires exercent, sur les gonocytes primordiaux situés dans l'endoderme, une action attractive importante. En outre, ils ont prouvé que ces mêmes organes sont les agents responsables de l'édification de la crête génitale. Ainsi, l'ablation soit de la corde dorsale, soit des uretères primaires ne provoque aucune modification de l'appareil génital. Au contraire, l'ablation simultanée de ces deux organes entraîne l'absence de formation de la crête génitale et une forte déficience du nombre des gonocytes primordiaux qui subissent une migration normale.

Des expériences complémentaires de greffe ont été entreprises afin de confirmer éventuellement ces résultats. Elles consistent : 1° en greffes de fragment de corde dorsale dans la région sous-ectodermique ventrale; 2° en greffes d'un fragment d'uretère primaire en situation semblable; 3° enfin, en greffes simultanées de corde dorsale et d'uretère primaire. Dans les deux premiers types d'expériences, on devrait observer la formation de crêtes génitales surnuméraires au niveau du greffon, puisque, dans les expériences d'ablation, la corde dorsale seule ou les uretères primaires seuls, sont capables de provoquer l'édification de la crête génitale. A plus forte raison, devrait-on attendre le même résultat des expériences du troisième type. En outre, dans les trois types d'expériences, on devrait trouver des cellules germinales au voisinage du greffon, à cause de l'attraction exercée par ce dernier.

Matériel et techniques. — Nous avons utilisé les embryons du Crapaud commun (*Bufo bufo* L.). Le greffon, constitué d'un fragment de corde dorsale ou d'uretère primaire, est prélevé sur un embryon au stade du « bourgeon caudal » [stade III_1 ([2])] et implanté immédiatement sous l'ectoderme d'un autre embryon de même âge, en situation ventrale ou ventrolatérale, au niveau postérieur du tronc.

Les animaux sont fixés uniformément 12 jours après l'opération, au stade IV_1 (fermeture du spiracle), stade correspondant à la fin de la colonisation des crêtes génitales par les cellules germinales primordiales.

Résultats. — La greffe d'une corde dorsale et d'un uretère primaire surnuméraire en situation ventro-latérale a pour conséquence la différenciation de la somatopleure au voisinage immédiat du greffon. Il en résulte l'édification d'une ou, parfois, deux crêtes génitales surnuméraires. En outre, des cellules germinales primordiales sont présentes au voisinage des organes greffés, et presque toujours au contact direct de ceux-ci.

Ces cellules sont en petit nombre (4 ou 5) par rapport au nombre de gonocytes primordiaux situés dans les crêtes génitales du porte-greffe (30 environ). On doit admettre que ces cellules germinales, situées, au moment de la greffe, au sein du massif endodermique, ont été attirées par les organes greffés. Ceux-ci exercent néanmoins une attraction plus faible que celle issue des organes dorsaux du porte-greffe : ainsi s'explique le nombre réduit de cellules germinales situées au voisinage du greffon. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus précédemment (*loc. cit.*) par des expériences d'ablation élective de la corde dorsale et des uretères primaires.

Lorsque le greffon est constitué par un fragment soit de corde dorsale soit d'uretère primaire, la somatopleure ne subit aucune différenciation et aucune cellule germinale n'émigre au voisinage du greffon. L'activation produite par un seul des éléments mésodermiques dorsaux est donc insuffisante pour permettre l'édification de la crête génitale ou pour attirer d'une façon perceptible les gonocytes primordiaux. Cambar ([3]), après des expériences de greffe d'uretère primaire, avait obtenu le même résultat négatif en ce qui concerne l'édification de la crête génitale chez la Grenouille agile, *Rana dalmatina*.

Conclusion. — Ce dernier type de résultat semble en contradiction avec les résultats obtenus lors des expériences d'ablation élective des organes dorsaux. En effet, dans ce dernier cas, ou la corde dorsale seule, ou les uretères primaires seuls restent en place, mais ils sont toujours normalement accompagnés des somites. Dans ces conditions, le développement de la crête génitale et la migration des cellules germinales primordiales se poursuivent normalement. Dans les expériences de greffe, au contraire, la corde dorsale ou l'uretère primaire greffés sont privés de somites : le résultat est négatif (ni crête génitale, ni attraction des cellules germinales primordiales par le greffon).

Il faut alors envisager sérieusement la possibilité d'une action exercée par la région basale des myotomes, au même titre que la corde ou les uretères primaires, au cours des phénomènes complexes de l'édification de la crête génitale et de l'attraction dorsale des cellules germinales primordiales.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) J.-D. Gipouloux, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1150.

(2) R. Cambar et J.-D. Gipouloux, *Bull. Biol. Fr. Belg.*, 90, n° 2, 1956, p. 198-217.

(3) R. Cambar, *C. R. Soc. Biol.*, 146, 1952, p. 1106-1108.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences de Bordeaux.*)

EMBRYOLOGIE. — *Le développement et la différenciation, au cours de la vie embryonnaire, des ébauches phalliques de l'Orvet* (Anguis fragilis *L.*). Note (*) de M. **Albert Raynaud** ([1]), présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les ébauches phalliques de l'Orvet se forment de part et d'autre de la chambre urodæale, à partir de deux amas de cellules mésodermiques somatopleurales et de l'épiderme sus-jacent; en s'accroissant, ces ébauches donnent naissance à deux protubérances qui s'allongent en des bourgeons renflés à leur extrémité distale ([2]).

Cette Note est consacrée à la description de la différenciation ultérieure de ces formations, chez les fœtus des deux sexes jusqu'à un stade de développement proche de la naissance; mon étude est basée sur l'examen de 72 embryons d'Orvet dont les poids s'échelonnent entre 80 et 450 mg.

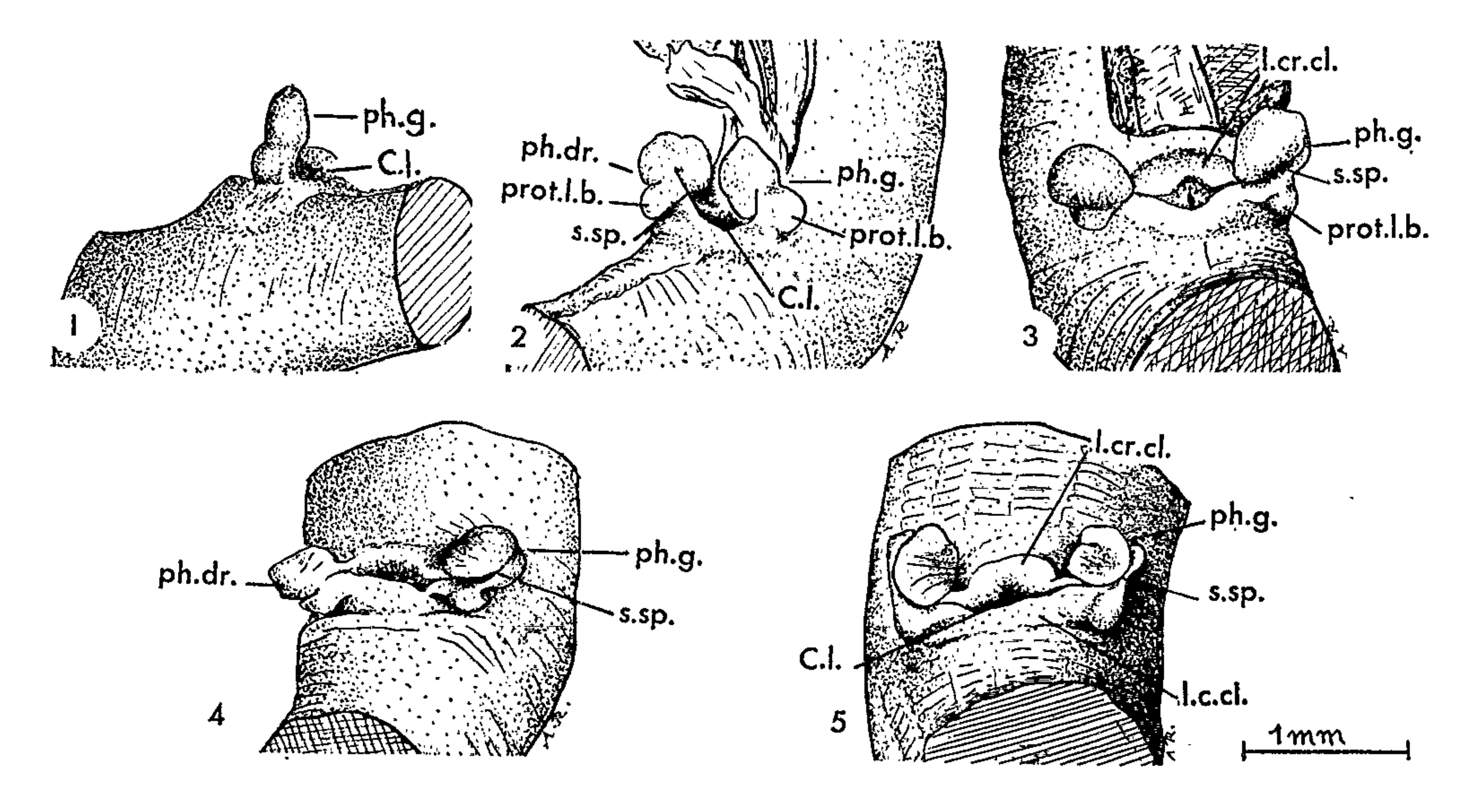


Fig. 1 à 5. — Ébauches phalliques de jeunes embryons d'Orvet (dessins à la chambre claire). 1, phallus droit d'un embryon de 95 mg; 2, embryon mâle pesant 120 mg; 3, embryon mâle pesant 138 mg; 4, embryon mâle pesant 155,8 mg; 5, embryon femelle pesant 215 mg (G × 16 pour chaque dessin). (*Cl.*, cloaque ectodermique; *l. c. cl.* et *l. cr. cl.*, lèvre caudale et lèvre craniale du cloaque; *ph. dr.* et *ph. g.*, phallus droit et phallus gauche; *s. sp.*, sillon spermatique).

Chez les embryons pesant de 80 à 100 mg, les lèvres du cloaque forment maintenant deux bourrelets transversaux légèrement courbes délimitant un espace en forme de cuvette, le cloaque ectodermique; intercalées entre les extrémités latérales des lèvres craniale et caudale, les ébauches phalliques se présentent sous forme de deux petites tiges cylindriques de 0,4

à 0,5 mm de longueur, renflées à leur extrémité (*fig.* 1) et semblables dans les deux sexes.

Au stade suivant (embryons de 110 à 140 mg) chaque phallus a l'aspect d'un petit organe saillant constitué par une courte base surmontée d'une partie renflée ellipsoïdale (*fig.* 2 et 3); une protubérance (*prot. l. b.*, *fig.* 2 et 3) se forme à ce stade sur la paroi latérale de la partie basale; cette dernière est insérée dans le coin latéral du cloaque; les lèvres cloacales, craniale et caudale en se rapprochant l'une de l'autre sur les côtés latéraux du cloaque délimitent, de chaque côté, une rigole qui se termine sur le bord médian du phallus correspondant, au pied de sa partie renflée (*fig.* 2 et 3); là naît un sillon, le sillon spermatique [3] qui prolonge la rigole proctodæale et qui, en s'incurvant du côté postérieur, se continue sur la face caudale du phallus, vers son extrémité distale (*s. sp.*, *fig.* 2 et 3). Histologiquement, la structure du phallus est encore assez simple : l'amas de cellules mésodermiques enveloppé par l'épiderme est traversé par un faisceau musculaire longitudinal, axial (ébauche du grand rétracteur) qui se bifurque près de l'extrémité en deux courtes branches se terminant chacune sous une aire épidermique épaissie; un nerf suit le trajet du muscle et des vaisseaux se ramifient dans le phallus; sur les bords médian, dorsal et latéral de la partie supérieure de l'organe copulateur, des invaginations linéaires transversales de l'épiderme, régulièrement espacées, se sont formées. Ces diverses différenciations se réalisent d'une manière semblable chez les fœtus des deux sexes.

Chez les embryons pesant de 150 à 200 mg, la paroi du phallus tournée du côté caudal de l'embryon est maintenant séparée en deux moitiés par le sillon spermatique (*fig.* 4); les phallus tendent à s'écarter latéralement et à s'appliquer contre la face ventrale du corps.

Au stade suivant (embryons pesant de 200 à 260 mg), les phallus acquièrent une structure (*fig.* 5) qu'ils conserveront jusqu'au terme du développement embryonnaire : le sillon spermatique se prolonge maintenant jusqu'au sommet du phallus entre la pointe apicale et une petite saillie située du côté médian; l'extrémité de chaque phallus est renflée sur ses côtés en deux bourrelets à la surface desquels les invaginations circulaires de l'épiderme dessinent des sillons réguliers; la pointe axiale et deux protubérances latérales font saillie à l'extrémité du phallus; de fins sillons transversaux sont aussi visibles sur ses parois latérale et médiane.

Chez les embryons pesant de 250 à 400 mg (*fig.* 6 à 9), la taille des phallus a légèrement augmenté mais leur configuration générale n'est pas sensiblement modifiée et ils sont encore semblables dans les deux sexes : ceux des mâles (*fig.* 6) sont parfois légèrement plus développés que ceux des femelles, avec un sillon spermatique plus largement ouvert; ils sont courbés du côté cranial et un peu du côté médian; ceux des femelles sont, en général, appliqués contre la paroi ventrale du corps et dirigés latéralement ou

cranialement (*fig.* 7); mais ces différences sont faibles et ne sont pas constantes : quand on examine une large série d'embryons on constate que certaines femelles (*fig.* 8 et 9) ont des phallus aussi développés que ceux des mâles et que de nombreux mâles possèdent des phallus de même taille et occupant la même position, latérale, que ceux des femelles.

Ainsi, chez l'embryon d'Orvet, la morphogénèse des organes génitaux externes se réalise d'une manière semblable dans les deux sexes tout au

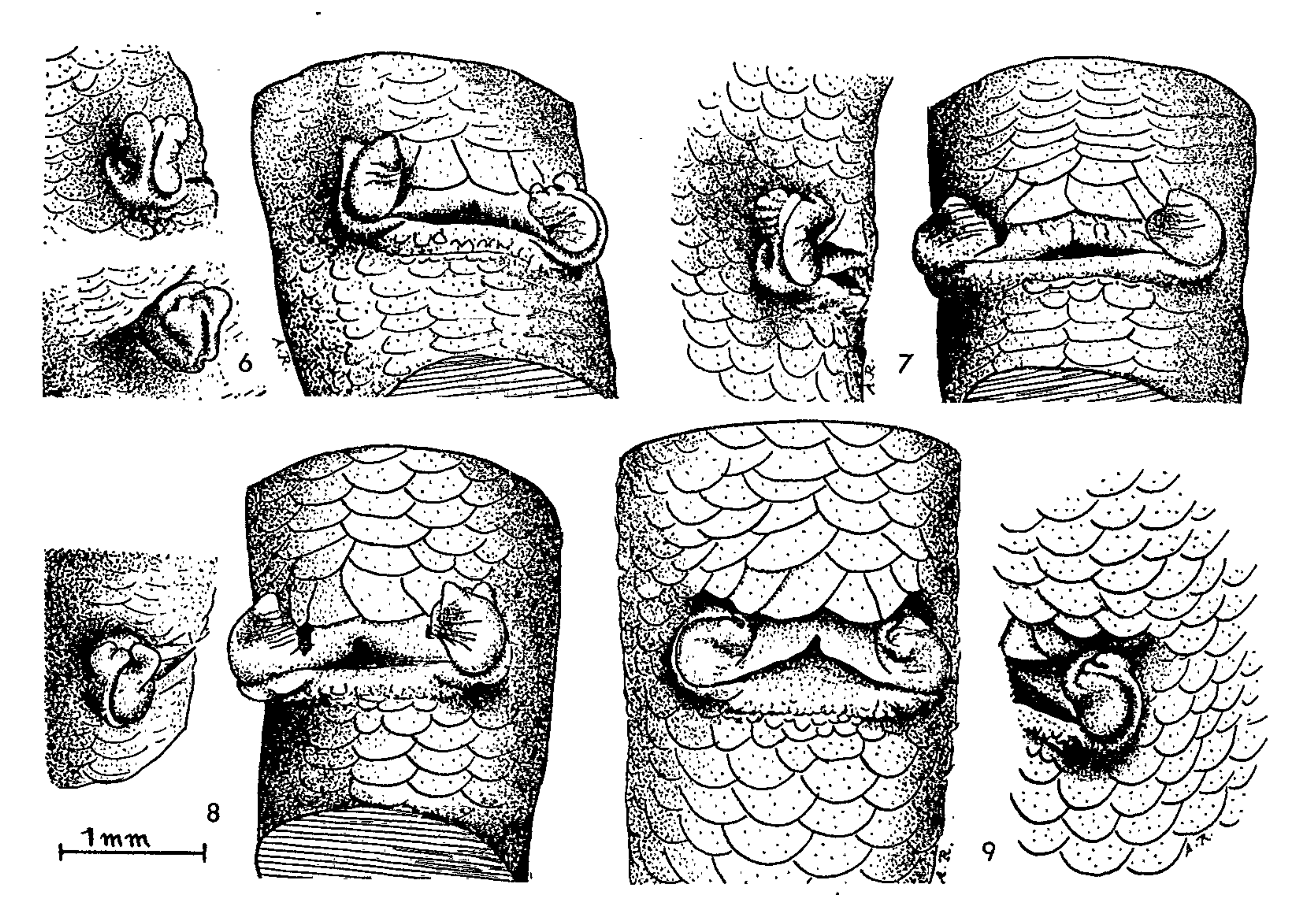


Fig. 6 à 9. — Phallus d'embryons d'Orvet pesant de 280 à 400 mg. 6, embryon mâle, *à droite* les phallus en vue ventrale; *à gauche* le phallus droit vu du côté gauche (*en haut*) et du côté cranial (*en bas*); 7 et 8, embryons femelles; *à droite* les phallus vus du côté ventral; *à gauche*, le phallus droit vu du côté latéral. Les embryons des figures 6, 7 et 8 appartiennent à la même portée et pèsent environ 280 mg; 9, embryon femelle pesant 393 mg; *à gauche*, les phallus vus du côté ventral; *à droite*, le phallus gauche vu du côté latéral gauche. (G × 16 pour chaque dessin).

long du développement embryonnaire. Ceci contraste avec le faible développement des phallus des fœtus femelles chez la majorité des autres espèces.

Il est probable que chez l'embryon d'Orvet, la morphogenèse, complexe, de l'ébauche phallique, se réalise indépendamment des sécrétions des glandes génitales embryonnaires; il est possible, toutefois, que la sécrétion testiculaire puisse causer une légère hypertrophie des phallus mâles et modifier leur direction.

Diverses expériences ont été entreprises pour essayer de vérifier cette interprétation. Des cultures *in vitro* sur milieu synthétique (milieu 199

simplifié) de la région cloacale explantée au stade de la différenciation sexuelle des gonades (70 mg) ont été effectuées; mais, dans ces conditions, les phallus n'ont présenté après 8 et 11 jours de culture, qu'un développement limité : une protubérance latérale s'est ébauchée et les premiers stades de la formation du sillon spermatique sont apparents. Des doses élevées de propionate de testostérone (100 à 150 μg de stérandryl Roussel) administrées à de jeunes embryons des deux sexes ont provoqué, seulement à partir du stade de 100 mg, une légère hypertrophie du phallus ([4]).

Enfin, la décapitation très précoce de très jeunes embryons (pesant de 15 à 20 mg) n'a pas influencé la morphogénèse des ébauches phalliques (embryons sacrifiés au stade de 170 mg). La castration embryonnaire va être tentée, pour une étude plus complète de ce problème.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

([1]) Avec l'assistance technique de M[lles] J. Defoort, M. C. Roberge et M. C. Lefebvre, du C. N. R. S.

([2]) A. Raynaud, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 1966.

([3]) Ce sillon naît sous forme d'un pli épithélial qui se constitue le long de la base d'une crête qui apparaît au stade de 110 mg sur la paroi médiane du phallus (à la base de sa partie distale renflée) puis se prolonge sur la face caudale du phallus et s'étend en direction distale; cette crête, formée par une saillie de la paroi médiane du phallus, déborde sur la face caudale et c'est dans cette zone de recouvrement partiel que se situe le sillon spermatique.

([4]) Chez les fœtus femelles le propionate de testostérone (100 à 150 μg de stérandryl injectés dans l'œuf, sous la membrane chorioallantoïdienne au stade de la différenciation sexuelle des gonades) a provoqué une forte hypertrophie des canaux de Wolff et des canaux de Müller (embryons pesant de 100 à 150 mg au moment du sacrifice); par contre, les ovaires étaient de taille réduite.

(*Institut Pasteur, Service d'Embryologie expérimentale, Sannois, Seine-et-Oise*).

ENDOCRINOLOGIE. — *Biosynthèse des œstrogènes dans les placentas humains perfusés* in vitro : *Formation d'œstrone et d'œstradiol à partir de stéroïdes neutres ou substitués* (1). Note (*) de Mme **Lise Cedard**, MM. **Jacques Varangot** et **Sylvain Yannotti**, présentée par M. Robert Courrier.

Les auteurs ont constaté que l'addition au liquide de perfusion placentaire de stéroïdes neutres ou substitués permet la synthèse de quantités importantes d'œstrone et d'œstradiol, alors que l'œstriol n'est pas modifié. Ils ont étudié le rendement de divers précurseurs et émis une hypothèse quant aux rôles respectifs du fœtus et du placenta dans la biosynthèse de l'œstriol au cours de la grossesse.

Poursuivant l'étude de la biosynthèse des œstrogènes dans les placentas humains perfusés *in vitro*, nous avons complété nos expériences précédentes [(2), (3)] par une série de 36 perfusions au cours desquelles nous avons ajouté au liquide circulant 10 mg ou beaucoup plus rarement 20 mg de stéroïdes, à 21, 18 et surtout 19 atomes de carbone, neutres ou substitués. Chaque stéroïde étudié a fait l'objet de deux ou trois expériences afin d'éliminer les écarts dus aux hasards de l'expérimentation, et les résultats ont été comparés à ceux obtenus grâce à l'incubation de stéroïdes radioactifs avec des préparations de microsomes placentaires + TPNH et oxygène (4). L'œstrone et l'œstradiol recueillis dans le liquide de perfusion ont été identifiés par spectrographie infrarouge (5) et par microcristallisation de l'œstrone (6).

Résultats. — Nous avons pu tirer de ces expériences un certain nombre de conclusions :

1° Comme dans les expériences effectuées *in vivo* (7) il ne se forme que très peu d'œstrogènes conjugués.

2° L'aromatisation des stéroïdes neutres par le placenta perfusé n'aboutit qu'à une formation quasi exclusive d'œstrone et d'œstradiol, l'œstriol ne subissant dans tous les cas qu'une augmentation très modérée, du même ordre de grandeur (15 μg pour l'œstriol libre) que celle observée au cours des expériences témoins.

3° Dans nos conditions d'expériences comme avec les préparations de microsomes, le rendement maximal est obtenu avec la 19-OH-Δ_4-androstène-3.17-dione : 4,2 % de celle-ci sont en effet transformés en œstrone et en œstradiol :

— la testostérone (17β-hydroxy-androst-4-ene-3-one) et la Δ_4-androstène-3.17-dione sont également transformées en œstrone et en œstradiol de façon importante, et le rendement moyen est similaire pour ces deux hormones (respectivement 3,0 et 3,3 %);

— la déhydroépiandrostérone (3β-hydroxy-androst-5-ene-17-one) semble, au contraire de ce qui se passe avec les microsomes placentaires, être un précurseur des œstrogènes plus efficaces que les Δ_4-3-cétones, le pour-

centage moyen de récupération est, en effet, de 4,0 % après addition de 10 mg de ce stéroïde.

L'existence de sulfate de déhydroépiandrostérone en grande abondance dans le sang maternel et fœtal [8], la présence dans le placenta d'une sulfatase capable de libérer rapidement la déhydroépiandrostérone libre à partir de son ester sulfate [9] permettent de penser que la D. H. E. A. est le précurseur principal des œstrogènes placentaires.

Par contre, l'introduction d'une double liaison supplémentaire (1.4-androstadiène-3.17-dione, ou 1.4-androstédiène-3-one-17-β-ol) ou la déméthylation préalable en C_{19} (19-nortestostérone, 19-nor-4-androstène-3.17-dione) ne facilitent aucunement la transformation en œstrogènes. Les rendements moyens respectifs étant de 1,4 et 1,5 % pour les dérivés nor, et de 0,7 % pour les $\Delta_{1.4}$-diènes.

La présence de substituants axiaux sur le carbone 11 perturbe l'aromatisation du noyau A, comme avec les préparations de microsomes placentaires [(4)-(10)], de même la 17α-OH-Δ_4-androstène-3-one est très peu convertie en œstrone et en œstradiol (Rdt moyen 0,1 %).

Enfin, la 17α-OH-progestérone comme la progestérone ne sont pratiquement pas transformés en œstrogènes dans nos conditions d'expériences comme avec les microsomes placentaires.

4° Nous signalerons enfin que la 17β-oldéhydrogénase placentaire maintient entre l'œstrone et l'œstradiol un état d'équilibre dans un rapport 3/1, la présence dans le stéroïde précurseur d'un groupement cétonique en C_{17}, ou d'un 17β-hydroxyle n'ayant ainsi aucune influence.

Conclusion. — L'addition de stéroïdes neutres ou substitués au liquide de perfusion a permis d'obtenir la synthèse de quantités notables d'œstrone et d'œstradiol, alors que l'œstriol ne subissait qu'une légère augmentation comparable à celle des perfusions témoins, à l'encontre de ce que nous avons observé précédemment après addition de stéroïdes hydroxylés sur le carbone 16 [2].

Ce défaut d'hydroxylation en C_{16} dans nos expériences semble d'un grand intérêt. En effet, il est généralement admis actuellement que le prégnandiol urinaire reflète l'état du placenta, alors que les œstrogènes et plus particulièrement l'œstriol sont un indice de la viabilité du fœtus [(11), (12), (13)].

On peut penser que le fœtus est responsable de l'hydroxylation en C_{16} de la progestérone [14] ou de l'œstrone et de l'œstradiol [15] ainsi que de la conjugaison de l'œstriol [17] qui facilite son élimination urinaire, le placenta réalisant la synthèse des stéroïdes intermédiaires.

(*) Séance du 7 octobre 1963.

(1) Avec l'aide technique de Mmes Alsat, Ego et Desjonquères.

(2) L. Cedard, J. Varangot et S. Yannotti, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1870.

(4) L. Cedard, J. Varangot et S. Yannotti, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 3896.

(4) C. GUAL, T. MORATO, M. HAYANO, M. GUT et R. I. DORFMAN, *Endocrinology*, 71, 1962, p. 920.

(5) Réalisée par S. H. Weinman.

(6) H. BREUER et E. KASSAU, 1er *Congrès internat. des Acta Endocrinol.* (*Kbh*), Suppt 51, 1960, p. 1113.

(7) G. MIKHAIL, N. WIQVIST et E. DICZFALUSY, *Acta Endocrinol.* (*Kbh*), 43, 1963, p. 213.

(8) C. J. MIGEON, A. R. KELLER et E. G. HOLMSTROM, *Bull. John Hopkins Hosp.*, 97, 1955, p. 415.

(9) J. C. WARREN et C. E. TIMBERLAKE, *J. Clin. Endocr.*, 22, 1962, p. 1148.

(10) H. BREUER, 4e *Congrès des Acta Endocrinol.* (*Kbh*), Suppt 67, 31, 1962.

(11) B. S. TEN BERGE, *Gynæcologia*, 149, 1960, p. 40.

(12) M. F. JAYLE, R. SCHOLLER et J. BEGUE, *Excerpta Medica, International Congress*, Abstract n° 406, Milan, 1962.

(13) C. G. BELING, *Acta Endocr.* (*Kbh*), Suppt 79, 1963.

(14) J. ZANDER, J. THIJSSEN et A. M. VON MUNSTERMANN, *J. Clin. Endocr.*, 22, 1962, p. 861.

(15) E. DICZFALUSY, O. CASSMER, C. ALONSO et M. DE MIQUEL, *Rec. Progr. in Horm. Research*, 17, 1961, p. 147.

(*Maternité de Port-Royal,*
121, *boulevard de Port-Royal, Paris,* 14e.)

ENDOCRINOLOGIE. — *Présence d'une nouvelle formation endocrine cérébrale dans la région distale des lobes optiques chez* Idotea (*Isopode-Valvifère*). Note (*) de M. **Jean-Marie Reidenbach**, présentée par M. Louis Fage.

Les formations endocrines cérébrales des Isopodes marins ont été mises en évidence par Amar [(1), (2), (3)] qui a reconnu chez les représentants des principaux groupes, l'existence d'un organe de Bellonci équivalent à l'organe X des Crustacés Décapodes, et d'un organe pseudo-frontal homologue de la glande du sinus. L'étude cytologique et histochimique de ces organes neurosécréteurs faite par Gabe (4) chez *Sphæroma serratum* Fabr. confirme cette homologation.

Chez *Idotea*, l'organe de Bellonci est une vésicule logée sur le bord antéro-dorsal de la *medulla interna* et de la *medulla externa*. La glande du sinus occupe une position plus latérale; elle a l'aspect d'une poche allongée située sous l'œil, et est reliée aux centres optiques primaires par un pédoncule qui s'intègre rapidement au nerf optique.

Des cellules neurosécrétrices ont aussi été signalées en divers endroits du protocérébron et des lobes optiques chez les Isopodes marins : dans les replis postérieurs dorsaux du protocérébron de *Rocinela Dumerilii* (5), à la face postéro-ventrale de la *medulla interna* et, en nombre moindre, dans les centres optiques primaires chez *Idotea viridis* (6).

Organe neurosécréteur distal des lobes optiques. — Les coupes sériées du cerveau d'*Idotea hectica* Latr. nous ont également permis de mettre en évidence des cellules, le plus souvent isolées dans le neuropile des centres optiques et du protocérébron, qui présentent les caractères d'un processus sécrétoire. Mais, au cours de dissections du système nerveux d'*Idotea hectica Latr*, nous avons pu observer l'accumulation d'un produit de sécrétion dans une sorte de poche appendue à la région subterminale des lobes optiques. Le volume de cet organe varie d'un individu à l'autre.

Explication des figures.

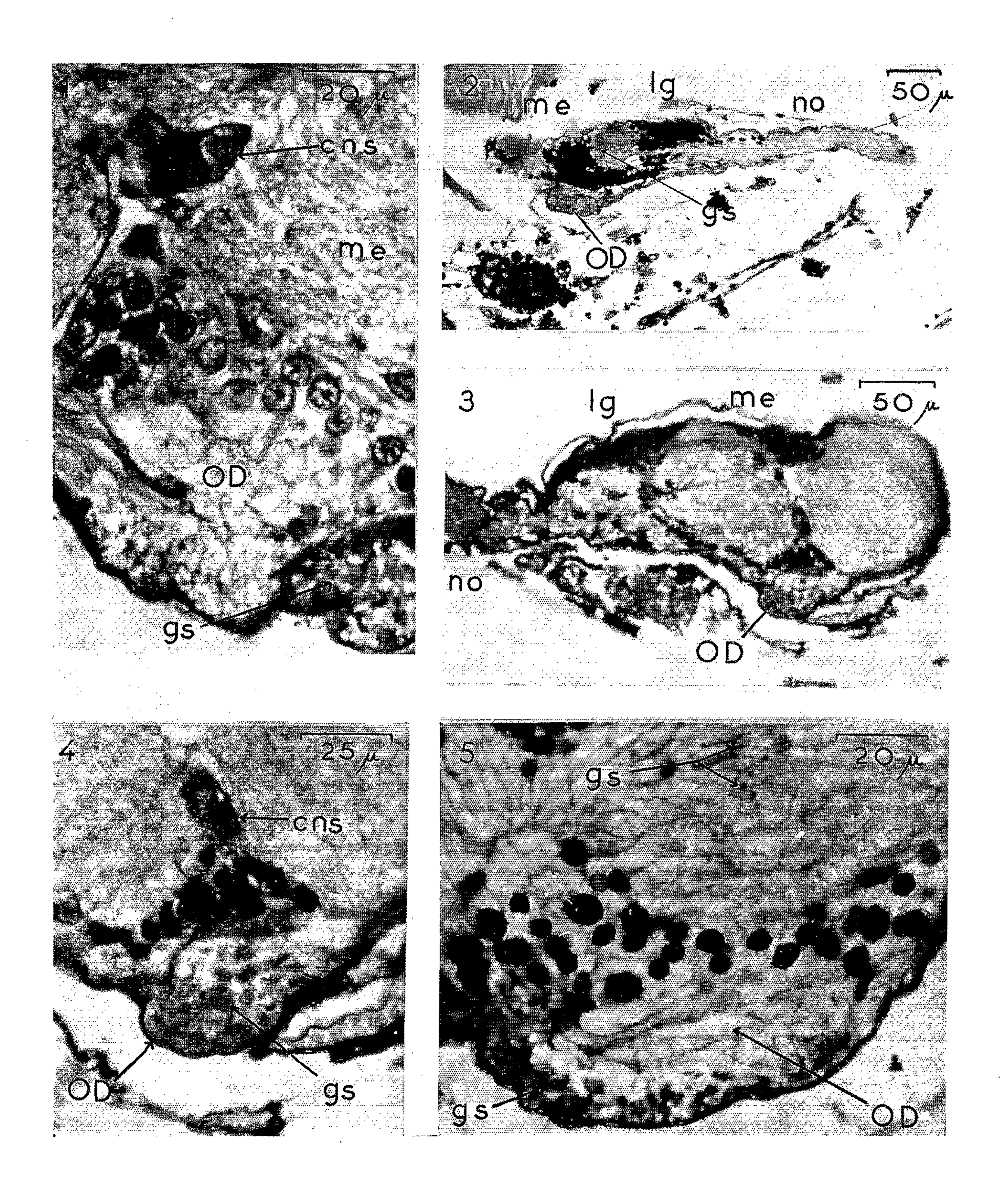
Fig. 1. — Organe distal du lobe optique pauvre en matériel de sécrétion. Groupe de cellules neurosécrétrices à granules phloxinophiles (Bouin acétique; hématoxyline chromique-phloxine).

Fig. 2. — Coupe longitudinale d'un lobe optique. (Helly; bleu Alcianphloxine.)

Fig. 3 et 4. — Coupe longitudinale d'un lobe optique. L'organe distal est bourré de produit de sécrétion phloxinophile. (Bouin acétique; hématoxyline chromique-phloxine.)

Fig. 5. — Organe distal ne montrant plus que des granulations périphériques. Le neuropile de la lame ganglionnaire contient de nombreux grains phloxinophiles. (Bouin Hollande; hématoxyline chromique-phloxine.)

cn. s., groupe de cellules neurosécrétrices phloxinophiles; g. s., granules de sécrétion; O. D., organe distal du lobe optique; m. e., *medulla externa*; l. g., *lamina ganglionaris*; n. o., nerf optique.


1
20 μ
cns
me
OD
gs
2
me
lg
no
50 μ
gs
OD
3
lg
me
50 μ
no
OD
4
25 μ
cns
OD
gs
5
gs
20 μ
gs
OD

Il peut être presque inapparent à la dissection ou, au contraire, former une protubérance d'aspect blanc crayeux, à la surface postéro-ventrale de la zone médullaire externe et de la lame ganglionnaire. Cet organe a également été observé, avec le même aspect chez *Synosoma appendiculata* Risso. Chez *Idotea baltica* Pallas et *Idotea neglecta* Sars, il est moins proéminent et il forme alors une calotte qui moule le bord postéro-ventral de l'extrémité des lobes optiques.

L'étude histologique des ganglions cérébroïdes d'*Idotea hectica* Latr., révèle à cet endroit, un décollement du névrilemme formant un saccule de 80 à 100 μ, où s'accumulent des grains de sécrétion sphériques ou anguleux dont les plus gros ont un diamètre de 6 à 8 μ. Cette formation est limitée intérieurement par les noyaux des cellules ganglionnaires de la *medulla externa*, mais elle ne renferme que de rares noyaux.

Le produit de sécrétion est coloré par le ponceau de xylidine et la fuchsine acide du trichrome de Masson-Foot (1933). La technique de Gomori (1941) montre une abondance de grains et de mottes phloxinophiles ainsi que quelques granules rares et petits qui semblent avoir peu d'affinité pour les colorants et qui apparaissent en gris. La coloration au bleu Alcian-phloxine-hémalun acide selon Herlant (1958) met encore mieux en évidence la nature hétérogène de la sécrétion. De fines granulations pourpres contrastent bien avec les nombreuses concrétions qui prennent le bleu Alcian.

L'aspect de cette formation glandulaire chez certains animaux laisse supposer une intermittence dans l'accumulation de la sécrétion. Les grains sont alors plus rares et groupés en bordure de l'organe, contre le névrilemme; le centre étant occupé par un réseau fibreux lâche.

Nous avons également observé, dans la *medulla externa*, au voisinage immédiat de cette formation, des cellules dont le péricaryon était entièrement occupé par une sécrétion granuleuse phloxinophile après coloration à l'hématoxyline chromique-phloxine et, prenant énergiquement le ponceau-fuchsine du trichrome de Masson-Foot. La proximité de ces cellules et les affinités tinctoriales des grains de sécrétion permettent de supposer qu'il s'agit du lieu de formation de la sécrétion sous-jacente.

L'identité des images histologiques fournies par l'étude d'animaux fixés à une même étape physiologique (stade D du cycle d'intermue) laisse entrevoir une corrélation de fonctionnement de cet organe avec les glandes cérébrales déjà décrites chez *Idotea*. Chez ces animaux, l'organe distal des lobes optiques est bourré de produit de sécrétion. L'organe de Bellonci voit sa colloïde centrale très résorbée. Elle n'apparaît plus que par la présence de travées fibroïdes, et les grains acidophiles ont totalement disparu. L'épithélium qui borde la membrane capsulaire apparaît mal et les éléments cellulaires centraux sont le plus souvent absents. Quant à la glande du sinus, elle est peu visible à la dissection. Les coupes montrent

une glande réduite avec quelques noyaux allongés. Les grains de sécrétion y sont très rares et groupés à la périphérie. La coloration au bleu Alcian met en évidence, tout comme dans l'organe distal des lobes optiques, des grains de nature différente et la présence de telles granulations dans le neuropile de la *lamina ganglionaris* pourrait bien préfigurer une migration de la sécrétion vers la glande du sinus.

Conclusion. — La position de la formation glandulaire que nous venons de décrire, à la face ventrale de la lame ganglionnaire et de la zone medullaire externe, ainsi que ses caractères histologiques, autorisent un rapprochement avec la glande du sinus décrite par Amar chez d'autres Isopodes marins : Gnathiidés, Anthuridés et Flabellifères. Des études histologiques et histochimiques en cours nous permettrons d'obtenir plus de précision sur la signification de l'organe distal des lobes optiques et de la formation pédonculée interprétée jusqu'à présent comme étant la glande du sinus d'*Idotea*.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 301.

(2) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 407.

(3) *Thèse Sciences*, Paris, 1951.

(4) *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 973.

(5) R. Amar, *Bull. Soc. Zool. Fr.*, 78, 1953, p. 171-173.

(6) M. Gabe, *Année Biologique*, 30, 1954, p. 6-62.

(*Institut de Biologie, Faculté des Sciences de Nancy.*)

PSYCHOPHYSIOLOGIE. — *L'apprentissage par équipe chez* Formica polyctena. Note (*) de M. **Rémy Chauvin**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Un petit nombre de travaux concerne l'apprentissage du labyrinthe par les Insectes; un nombre plus réduit encore examine le cas particulier des Insectes sociaux. Schneirla (1) a publié une série d'importants Mémoires sur les Fourmis (*F. incerta*) dans le labyrinthe. Toutefois, les conditions dans lesquelles il se plaçait ne laissent pas que d'être quelque peu artificielles. Une seule ouvrière à la fois pouvait parcourir l'appareil, alors que dans la nature de nombreuses fourrageuses sont toujours côte à côte et soumises à d'incessantes stimulations sociales. Ces stimulations, dont Grassé a souligné à juste titre et plus d'une fois l'importance (2) ne peuvent être négligées lorsqu'il s'agit chez un Insecte social d'étudier l'apprentissage : ce phénomène s'il existe, ne se produit jamais en effet chez l'ouvrière isolée, mais chez l'ouvrière au contact immédiat de ses congénères. Il est donc intéressant, en ce qui concerne la Fourmi, de renoncer aux méthodes classiques, et de laisser s'engager la foule des ouvrières sur le labyrinthe; on peut alors, comme je vais le montrer, apprécier non pas tellement un apprentissage individuel que l'*apprentissage d'une équipe* sur le plan statistique; et l'on arrive alors à des conclusions assez différentes de celles de Schneirla.

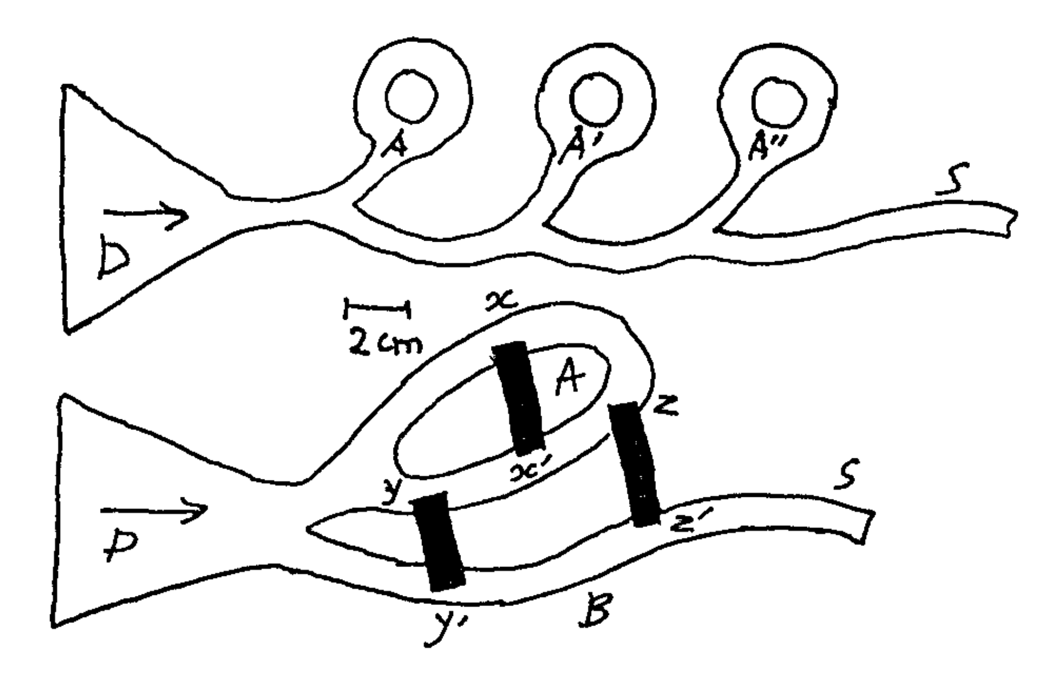
Le dispositif, qui sera prochainement décrit en détail (3) se compose schématiquement d'un labyrinthe simple du modèle indiqué sur la figure. On le place en pleine nature, sur une piste fréquentée par *Formica polyctena*. Les Fourmis sont dirigées vers le labyrinthe par des cordons de ouate de verre imbibés de mazout, substance qui a sur elles un très fort effet répulsif. Après quoi on n'intervient plus, mais on se contente de compter le pourcentage de Fourmis qui pénètrent dans les culs-de-sac et qui en sortent « correctement », c'est-à-dire en ne rebroussant pas chemin vers l'entrée (dans la figure, elles doivent sortir en S et non pas en D).

Dans ces conditions, les groupes de Fourmis apprennent le labyrinthe, c'est-à-dire qu'un pourcentage de plus en plus élevé de celles qui sortent des culs-de-sac A, A′ et A″ cessent de se diriger vers l'entrée D (*fig.*). On compte seulement 10 à 20 % de réponses correctes au début et 75 à 80 % au bout d'une dizaine d'heures. *Cet apprentissage ne vaut que pour la piste sur laquelle il s'est effectué*, et si l'on place le labyrinthe sur une autre piste, les Fourmis refont autant d'erreurs qu'au début. Cela provient du fait déjà signalé par les auteurs allemands et notamment par Otto (4) que les équipes restent fidèles extrêmement longtemps à la même piste, y exploitant, par exemple, le miellat des pucerons d'un même arbre.

Les différents labyrinthes présentent, pour les Fourmis, des difficultés bien inégales. Par exemple, elles ne peuvent dominer le problème de

l' « alternation », c'est-à-dire apprendre à sortir d'un premier cul-de-sac en tournant à droite et d'un second en tournant à gauche (l'espèce étudiée par Schneirla paraît pouvoir le faire).

Pour l'orientation, les *stimulus kinesthésiques paraissent les plus importants*, et lorsqu'on double tout à coup les dimensions d'un labyrinthe déjà appris, les Fourmis refont autant d'erreurs qu'au début et doivent le réapprendre à nouveau. Si, par contre, on remplace le labyrinthe par un autre identique, mais neuf, la perturbation est de moindre amplitude; les *repères tactiles ou olfactifs paraissent donc de moindre importance*. Lorsque sur la même piste, on déplace le labyrinthe d'une quinzaine de mètres les Fourmis ne s'en montrent que peu ou pas troublées; signe que *les repères extérieurs ne leur servent pas beaucoup*.



En haut, le labyrinthe : en D, la zone de départ, en S la sortie.
En bas, l'expérience des passerelles;
les ouvrières engagées en A ne peuvent sortir qu'en B.

Par contre, les *excitations photohorotactiques*, au sens de Kalmus ([5]), c'est-à-dire le contraste violent que fait le labyrinthe de couleur gris clair avec le sol sombre de la forêt, empêche les Fourmis d'éviter totalement les entrées dans les culs-de-sac. Dans ces conditions, l'apprentissage se réduit à sortir correctement des culs-de-sac en ne retournant pas du côté de l'entrée. Mais si l'on recouvre le labyrinthe de sable et de brindilles, ce qui fait disparaître le contraste avec le sol, alors les ouvrières apprennent très vite à éviter complètement les culs-de-sac. Comme l'a dit Schneirla ([1]), l'apprentissage du labyrinthe placé dans le sens du retour doit se faire à nouveau lorsque les Fourmis l'ont appris d'abord dans le sens de l'aller; mais, contrairement à Schneirla, on peut remarquer qu'alors les Fourmis ne partent pas de zéro, et l'aller contribue quelque peu à l'apprentissage dans le sens du retour.

Il faudrait aussi nuancer l'affirmation du même auteur suivant laquelle les Fourmis n'apprennent le labyrinthe que segment par segment, sans en gagner jamais une compréhension générale au contraire des Rats placés dans les mêmes conditions. En effet, lorsqu'on dispose des passerelles qui permettent

des raccourcis (*fig.*), les ouvrières les empruntent aussitôt et toujours dans le bon sens, c'est-à-dire de x vers x', de y vers y', de z vers z' et non pas à l'inverse.

La *rapidité d'apprentissage* n'est pas la même sur les différentes pistes et les équipes ne paraissent pas disposer des mêmes capacités pour dominer un problème.

La *mémoire de l'apprentissage* varie également suivant les équipes, mais peut se maintenir au moins quatre jours, d'autres problèmes étant présentés dans l'intervalle aux ouvrières.

Quant aux *interactions sociales* (attouchements antennaires, échanges de nourriture, ou curieuses et très marquées réactions agressives), elles sont nombreuses au cours de l'apprentissage; mais il a été impossible jusqu'à présent de dégager la part qu'elles peuvent prendre dans le processus, ni même de savoir si elles le favorisent ou si elles le gênent; car tantôt une Fourmi suit passivement ses congénères, tantôt elle lutte désespérément pour aller en sens inverse du flot des fourrageuses qui se dirigent à l'opposé.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) T. C. SCHNEIRLA, *J. compar. Psych.*, 35, p. 170-176.

(2) P.-P. GRASSÉ, *Ins. Soc.*, 6, 1959, p. 41-84.

(3) Dans *Insectes sociaux*, 1964.

(4) D. OTTO, *Waldhygiene*, 2, 1958, p. 114-118.

(5) H. Z. KALMUS, *Vergl. Physiol.*, 24, 1937, p. 644-655.

(*Laboratoire d'Éthologie expérimentale, E. P. H. E., Bures-sur-Yvette.*)

BIOLOGIE. — *Données nouvelles sur l'ammoniémie chez un Téléostéen dulcicole :* Cyprinus carpio *L.* Note (*) de M. **Louis Péquin**, présentée par M. Maurice Fontaine.

La technique de perfusion appliquée à l'ensemble foie-intestin, *in situ*, chez la Carpe commune, permet de préciser les origines de l'ammoniac éliminé au niveau des branchies et confirme le rôle prépondérant du foie dans la formation de ce composé, produit principal du catabolisme azoté des Téléostéens dulcicoles. La participation à l'ammoniogenèse des substrats spécifiques des principales enzymes ammonio-formatrices (amidases, purines-désaminases) a été déterminée *in vivo* par ce procédé.

Nous avons signalé dans une Note précédente [1] la surcharge en azote ammoniacal du sang veineux post-hépatique par rapport au sang artériel pré-hépatique; cette observation découlait de déterminations de l'ammoniémie sanguine chez la Carpe commune, à différents niveaux de l'appareil circulatoire. La mise au point d'une technique de perfusion de l'ensemble foie-intestin, *in situ*, nous a offert la possibilité de vérifier l'importance de l'ammoniogenèse hépatique et d'apporter des précisions nouvelles sur ses substrats. Les expériences sont réalisées sur des Carpes communes de 2 ans, pesant en moyenne 500 g, vivant les unes à 6-7°, les autres à 20°, et réparties en lots nourris et à jeun.

Pour la perfusion, on isole une branche artérielle, issue directement de l'aorte dorsale principale, et se ramifiant entre l'intestin, le foie et la rate; le liquide perfusant, après avoir traversé le foie, s'écoule par les veines sus-hépatiques, puis est recueilli à la sortie du cœur, dont le fonctionnement se maintient 5 à 6 h dans les conditions de l'expérience. Les reins restent totalement exclus du circuit de perfusion.

Le liquide physiologique glucosé (0,9 g/l), préparé suivant les indications de Lockwood [2] relatives à la composition du sérum des Téléostéens d'eau douce, est maintenu à pH 7,3 par le tampon bicarbonate de Na-phosphate monopotassique, et oxygéné par le mélange O_2 (95 %) et CO_2 (5 %). L'ammoniac est dosé par la méthode de Conway [3].

Les déterminations des teneurs en N/NH_3 du liquide de perfusion ayant irrigué l'ensemble intestin-foie, isolé ou *in situ*, ont confirmé les valeurs d'ammoniémie fournies par les dosages sur des prélèvements sanguins effectués en veines sus-hépatiques [1] (*voir* tableau I).

Plus de 15 expériences, réalisées en conditions bien définies de pH, température, rythme et débit de perfusion, sur des animaux nourris ou à jeun, avec dosages de 15 en 15 mn, établissent la constance du taux de formation de l'ammoniac par le foie, pour une température déterminée.

Les expériences sur des sujets à jeun depuis 6 mois, conduisent à éliminer l'hypothèse d'une origine intestinale directe, totale ou partielle, pour l'ammoniac trouvé dans les veines sus-hépatiques; il n'existe en effet aucune différence entre les quantités d'ammoniac éliminées par les

Carpes à jeun et les Carpes nourries; le rôle du foie dans l'ammoniogenèse ne serait donc pas simplement de détoxication du sang de la veine-porte, mais comporterait des mécanismes de dégradations propres aux tissus hépatiques et caractéristiques du catabolisme azoté des Téléostéens ammoniotéliques.

TABLEAU I.

Temps (en h).	Teneurs en N/NH_3 (µg/ml) à 20°.	à 7°.	Ammoniémie sanguine (sus-hépatique (µg/ml) à 20°.	à 7°.
1	12,30	6,50	11,00	6,95
2	11,68	5,88	(moyenne de 5 dosages)	(moyenne de 5 dosages)
3	11,50	5,80		
4	11,45	5,80		
5	11,20	5,75		
6	11,50	5,85		

La participation à l'ammoniogenèse des substrats spécifiques des enzymes ammonio-formatrices (amidases, désaminases diverses) dont la présence a été signalée dans les homogénéisats de foie ([4]) a pu être estimée par perfusion. Après irrigation de l'organe étudié pendant 1 h et détermination du taux normal de l'ammoniémie, un composé azoté est ajouté au liquide perfusant à la concentration M/250; les variations de la teneur en ammoniac sont alors observées pendant 5 h, avec dosages de 15 en 15 mn (*voir* tableau II).

TABLEAU II.

Substrats.	Teneur (µg/ml). initiale.	finale.	Substrats.	Teneur (µg/ml). initiale.	finale.
L-glycocolle	7,00	7,92	Spermine	5,80	6,00
DL-alanine	5,40	5,40	Cadavérine	5,10	5,10
L-aspartate	5,40	5,45	L-glutamine	5,50	13,30
L-glutamate	5,20	5,20	L-asparagine	5,80	24,00
L-phénylalanine	5,40	5,40	Glycyl-1-asparagine	5,50	5,60
L-leucine	5,30	10,00	Glycocyamine	5,60	5,60
L-isoleucine	6,20	6,10	D-glucosamine	5,40	5,40
L-lysine	5,80	5,20	Cyanate de potassium	5,80	4,90
L-valine	7,00	6,80	Adénine	5,80	5,80
L et D-histidine	5,20	5,15	Adénosine	5,96	22,00
L-taurine	5,40	6,00	ATP	5,20	24,00
L-citrulline	5,20	5,20	Adénylate	5,20	7,20
L-ornithine	5,20	5,30	Guanylate	5,00	12,40
L-Arginine	5,80	5,80	Guanosine	5,00	11,50
Urée	5,00	5,00			
Histamine	5,60	5,20			

On observe que seuls quelques substrats spécifiques des enzymes mentionnées dans les travaux précités ([4]), exercent une action appréciable sur l'ammoniémie. Par ailleurs, certaines activités enzymatiques signalées

à la suite d'expériences sur homogénéisats n'ont pu être confirmées par perfusion des substrats correspondants.

Ainsi, aucun acide aminé n'influe sur la teneur en ammoniac, à l'exclusion de la L-leucine, pour laquelle l'augmentation atteint 80 % de la valeur initiale; bien qu'une activité histidasique importante ait été signalée dans les homogénats de foie ([1]), la L-histidine en perfusion n'est jamais désaminée.

Les deux amides, L-asparagine et L-glutamine, accroissent nettement mais inégalement l'ammoniémie : + 300 % pour l'asparagine, +140 % pour la glutamine. L'étude chromatographique des acides aminés formés indique que la désamidation conduit normalement à la formation d'acide aspartique, ou glutamique, suivant l'amide utilisée (déterminations quantitatives automatiques par dispositif Beckman sur préparations concentrées) (*voir* tableau III).

TABLEAU III.

Substrats apportés.	Principaux acides aminés formés.	Concentration (μM/ml).
L-asparagine M/250.	Acide aspartique	0,590
	» glutamique	0,110
	Alanine	0,390
	Glycocolle	0,130
	Leucine	0,120
	Lysine	0,120
	Thréonine	0,200
L-glutamine M/250.	Acide aspartique	0,007
	» glutamique	0,660
	Alanine	0,330
	Glycocolle	0,090
	Leucine	0,140
Perfusion sans substrat.	Acide aspartique	0,007
	» glutamique	0,040
	Alanine	0,144
	Glycocolle	0,034
	Leucine	0,035

Les acides aspartique et glutamique n'apparaissent pas en quantités équimoléculaires avec l'ammoniac provenant de la désamidation; la formation des autres acides aminés : alanine, glycocolle, etc. en particulier peut résulter de transaminations; lors de perfusion sans apport de substrats, on ne note, en effet, l'apparition que de traces d'acides aminés (0,007 à 0,15 μM/ml) dans le liquide ayant traversé le foie et présentant des teneurs normales en ammoniac.

Parmi les dérivés puriques perfusés, seule l'adénine n'est pas désaminée. La formation d'ammoniac à partir de l'adénosine (+ 270 %), de l'ATP (+ 320 %), de l'acide guanylique (+ 140 %), peut être par contre aussi importante que pour l'asparagine et la glutamine. L'acide adény-

lique (+ 48 %), la guanosine (+ 90 %), sont moins bien utilisés. De signification physiologique imprécise, ces résultats établissent néanmoins l'absence d'adénase dans le foie de Carpe et l'impossibilité du passage adénine → adénosine; l'importance de ces réactions dans l'ammoniogenèse hépatique reste à préciser.

Au cours des hyperammoniémies expérimentales, aucune variation des teneurs en azote uréique n'a été observée.

Conclusion. — Divers composés déclenchent, en perfusion dans l'ensemble intestin-foie, des hyperammoniémies d'importance variable; certains de ces corps : asparagine, glutamine, substrats spécifiques d'enzymes présents dans les tissus hépatiques, peuvent être considérés comme des sources normales, *in vivo*, de l'ammoniac excrété par voie branchiale. Leur recherche dans les tissus et l'étude des voies de formation sont entreprises, simultanément à l'identification des mécanismes régulateurs de la production d'ammoniac dans l'organisme vivant.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) L. PEQUIN, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1795.
(2) A. P. M. LOCKWOOD, *Comp. Biochem. Physiol.*, 2, n° 4, 1961, p. 241-269.
(3) E. J. CONWAY, *Microdiffusion analysis and volumetric error*, Crosby Lockwood and Son Ltd., London, 4e éd., 1957.
(4) G. SCHMIDT, *Zool. Jb. Abst. Physiol.*, 67, 1957, p. 151-176.

(*Laboratoire de Biologie animale, Faculté des Sciences,*
38, *rue des Trente-six-Ponts, Toulouse.*)

BIOCHIMIE THÉORIQUE. — *Moments dipolaires et moments de transition des bases puriques et pyrimidiques d'intérêt biologique.* Note (*) de Mmes **Hélène Berthod** et **Alberte Pullman**, présentée par M. Louis de Broglie.

La répartition électronique dans les bases puriques et pyrimidiques fondamentales étant maintenant disponible dans une approximation self-consistante du type Pariser-Parr ([1]) (SCFPP), nous en avons déduit les valeurs théoriques des moments dipolaires et des moments de transition de ces substances afin de les comparer aux valeurs expérimentales et aux valeurs obtenues récemment à partir d'un calcul du type Hückel classique ([2]).

1. En ce qui concerne les moments dipolaires, la contribution des électrons σ peut être évaluée de plusieurs façons différentes : il nous a paru intéressant d'utiliser dans ce but la méthode proposée par Del Re ([3]) pour l'étude des liaisons σ des molécules saturées, et de comparer les résultats avec ceux obtenus à partir d'une systématique additive classique ([4]).

Les résultats sont donnés dans le tableau I, où sont indiquées pour comparaison les valeurs de de Voe et Tinoco qui ont calculé les moments σ par la méthode de Gibbs ([5]) et les moments π par un procédé de Hückel dont les paramètres ont été ajustés de manière à reproduire le moment expérimental total d'un certain nombre de molécules simples.

TABLEAU I.

	μ_π.	θ_π ([c]).	μ_σ ([b]).	θ_σ[([b]), ([c])].	μ_{total}.	θ_{total}.	μ_{exp} ([d]).
Purine ([a])	2,33	49°	0,98 (0,55)	36° (38°)	3,30	45°	–
9-méthylpurine ([2])	2,35	51	1,3	65	3,6	56	4,3
Adénine ([a])	1,68	73	0,63 (0,37)	66 (67)	2,30	71	–
9-méthyladénine ([2])	1,67	106	1,3	65	2,8	88	3,0
Guanine ([a])	5,22	—22	2,01 (1,47)	— 34 (—30)	7,20	—25	–
9-méthylguanine ([2])	6,88	—31	0,6	—124	6,9	—36	–
Cytosine ([a])	5,02	108	1,78 (1,57)	100 (102)	6,79	106	–
3-méthylcytosine ([2])	6,90	118	1,7	63	8,0	108	–
Uracile ([a])	3,00	43	1,06 (1,02)	37 (51)	4,05	41	–
1.3-diméthyluracile ([2])	3,86	37	0,2	— 90	3,7	35	3,9
Xanthine, forme tautomère ([a])	3,61	88	0,63 (0,57)	128 (106)	4,15	91	4,4 (caféin[e])
Id. Calculé par la méthode de de Voe et Tinoco	3,71	79	2,10	187	3,66	112	–

([a]) Valeurs de μ_π calculées à partir des charges obtenues par la méthode SCFPP.

([b]) La première valeur est calculée par la systématique de Orgel et coll. ([4]), la deuxième entre parenthèses par la méthode d[e] Del Re ([3]).

([c]) La convention adoptée pour l'angle θ indiquant la direction du moment est la même que celle de de Voe et Tinoco ([2]).

([d]) Valeurs expérimentales de de Voe et Tinoco ([2]) excepté pour la caféine ([6]).

Les μ sont en unités Debyes.

On constate que :

1° les μ_σ obtenus par la méthode de Del Re diffèrent peu de ceux obtenus par la systématique de Orgel et coll. ([1]). On observe un certain parallélisme entre les deux séries de valeurs, celles de la première série étant systématiquement un peu inférieures à celles de la seconde. Les directions des μ_σ sont voisines dans les deux procédés;

2° les μ_π calculés à partir des charges SCFPP sont en accord avec ceux de de Voe et Tinoco pour la purine, l'adénine, l'uracile et la xanthine, mais en diffèrent appréciablement pour la guanine et la cytosine;

3° *a.* les moments totaux calculés à partir des μ_π self-consistants et des μ_σ obtenus par addition des moments de liaison sont peu différents (sauf pour la cytosine) des moments totaux calculés par de Voe et Tinoco, et ce bien que les contributions σ respectives utilisées diffèrent appréciablement;

b. il en résulte que les deux procédés de calcul donnent un accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales disponibles des μ totaux, le premier procédé semblant un peu supérieur pour les substances qui comportent des groupes carbonyles, l'autre au contraire meilleur pour les substances non oxygénées. La mesure du moment expérimental de la cytosine serait souhaitable du fait du désaccord entre les moments totaux calculés par les deux procédés.

2. Nous avons, d'autre part, calculé les moments de transition des bases nucléiques à partir des orbitales SCFPP de ces molécules ([1]) pour les trois premières transitions.

Le calcul des énergies de transition, nécessaire pour connaître l'ordre des transitions, a montré que celui-ci n'est pas modifié quand on passe de la méthode de Hückel à la méthode SCFPP.

Les valeurs des moments que nous avons obtenues sont données, dans le tableau II, dans l'ordre des énergies croissantes parallèlement aux valeurs calculées par de Voe et Tinoco et aux valeurs expérimentales que ces auteurs ont évaluées ([6]). On constate un certain parallélisme dans les valeurs des moments théoriques en particulier pour la cytosine, mais ni l'une ni l'autre méthodes, ne sont en accord avec les valeurs expérimentales notamment dans le cas de la première transition de l'adénine et dans le cas de la guanine.

En ce qui concerne les directions de polarisation, les résultats SCFPP indiquent que les deux premières transitions sont polarisées perpendiculairement l'une à l'autre dans le cas de l'adénine et de la guanine et dans la même direction dans le cas de la cytosine et de l'uracile. Pour l'adénine ce résultat est en accord avec la détermination expérimentale de Stewart et Davidson ([7]) effectuée dans le cas de la 9-méthyladénine. Toutefois, l'ensemble des résultats indique qu'il serait imprudent de penser qu'un simple calcul SCFPP de l'état fondamental peut conduire dans ces molécules à des prédictions numériques concernant les transitions spectro-

scopiques qui soient beaucoup plus valables que celles de la méthode de Hückel.

TABLEAU II.

Moments de transition.

	Transitions.	μ_{SCFPP}.	θ.	μ [a].	θ [a].	μ_{exp} [a].	θ_{exp} [b].
Adénine (p. h. o. o. : 6)...	6 → 7...	5,00	57°	6,42	52°	~0	—12°
	6 → 8...	3,58	149	4,89	147	4,07	–
	5 → 7...	4,55	120	4,57	124	4,0	–
Guanine (p. h. o. o. : 7)...	7 → 8...	5,31	122	7,41	105	2,18	–
	7 → 9...	5,06	29	4,17	24	3,92	–
	7 → 10...	1,30	—19	2,65	26	6,70	–
Cytosine (p. h. o. o. : 5)...	5 → 6...	4,31	176	4,35	100	3,19	–
	4 → 6...	6,00	156	5,58	9	3,07	–
	5 → 7...	4,65	108	4,86	155	5,0	–
Uracile (p. h. o. o. : 5)...	5 → 6...	6,05	— 3	–	–	3,3 [c]	—19 [c]
	4 → 6...	1,53	—11	–	–	–	–
	5 → 7...	2,12	79	–	–	–	–

([a]) Valeurs de de Voe et Tinoco ([6]).
([b]) Valeurs expérimentales de Stewart et Davidson ([7]).
([c]) Valeurs expérimentales de Stewart et Davidson pour la 1-méthylthymine.
Les μ sont en unités Debyes.

Ce travail a bénéficié de la Convention 61-Fr-134 de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique (Comité Cancer et Leucémie).

(*) Séance du 21 octobre 1963.
([1]) A. VEILLARD et B. PULLMAN, *J. Theoret. Biol.*, 4, 1963, p. 37.
([2]) H. DE VOE et I. TINOCO Jr., *J. Mol. Biol.*, 4, 1962, p. 500.
([3]) G. DEL RE, *J. Chem. Soc.*, novembre 1958, p. 4031.
([4]) L. E. ORGEL, T. L. COTTRELL, W. DICK et L. E. SUTTON, *Trans. Far. Soc.*, 47, 1951, p. 113.
([5]) J. H. GIBBS, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 644.
([6]) H. DE VOE et I. TINOCO Jr., *J. Mol. Biol.*, 4, 1962, p. 518.
([7]) R. F. STEWART et N. DAVIDSON, *J. Chem. Phys.*, 39, n° 2, 1963, p. 255.
([8]) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Quantum Biochemistry*, Wiley (Interscience), New-York, 1963.

(*Institut de Biologie physicochimique,*
13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

BIOLOGIE MOLÉCULAIRE. — *Sur le dosage des aminoacides résiduels dans les hydrolysats d'acide désoxyribonucléique.* Note (*) de Mlle **Madeleine Champagne**, Mme **Alice Mazen** et M. **Jean Pouyet**, présentée par M. Georges Champetier.

Au cours d'une étude sur les aminoacides résiduels dans les acides désoxyribonucléiques (DNA) de diverses sources, par la méthode chromatographique de Stein et Moore ([1]), il nous est apparu que la quantité de « valine » par rapport au DNA, était remarquablement constante pour tous les échantillons bien déprotéinisés : Pour des quantités de « protéine résiduelle », inférieures à 1 %, la quantité de « valine » est constante et égale en moyenne à 0,055 %. Le pourcentage de tous les autres aminoacides (par rapport au DNA), diminue, au fur et à mesure de la déprotéinisation (tableau I).

La valine serait-elle un constituant de la chaîne de DNA et ceci à raison de 1 mole de valine pour 600 nucléotides ? Il nous a paru indispensable pour répondre à cette question de nous assurer d'abord de la nature du pic, qui, à la chromatographie, apparaît à l'emplacement exact de la valine.

Dans une première expérience, nous avons constaté qu'une surcharge en valine, ne produisait ni déplacement, ni déformation du pic. Pour plus de certitude, lors d'une autre chromatographie, nous avons isolé le pic avant réaction à la ninhydrine et procédé aux deux essais suivants : sur une partie aliquote, nous avons fait réagir le 2.4-fluorodinitrobenzène, pour former le dérivé dinitrophénylé (DNP), jaune. La chromatographie sur papier ([3]) ne révèle aucune tache à l'emplacement de la DNP-valine, mais une tache brunâtre proche de la DNP-alanine. Sur une autre partie aliquote, nous avons procédé à une chromatographie mono et bidimensionnelle des acides aminés ([4]) après avoir passé la solution sur permutite 50 et élué à l'ammoniaque pour éliminer les sels ([5]). Il n'y a pas de tache à l'emplacement de la valine.

Nous devons conclure que le pic que nous avions identifié comme étant de la valine, n'est pas un aminoacide. S'agirait-il alors d'un produit de dégradation des nucléotides ou des bases ?

Pour donner une réponse à cette question, nous avons hydrolysé et chromatographié dans les mêmes conditions que les DNA, un mélange des quatre nucléotides *d*-AMP, *d*-GMP, *d*-CMP, TMP ([6]) dans les proportions où ils se trouvent dans le DNA de thymus, puis chaque nucléotide séparément (mêmes quantités). Ensuite, nous avons hydrolysé et examiné un mélange composé des quatre bases [A, T, G, C ([6])], de désoxyribose et d'acide phosphorique, toujours dans les mêmes proportions; puis, un mélange adénine, désoxyribose, acide phosphorique et enfin, l'adénine seule (tableau II).

TABLEAU I.

Résidus aminoacides (en grammes) pour 100 g de DNA.

	Asp.	Thr.	Ser.	Glu.	Pro.	Ala.	Cys.	« Val ».	Met.	Ileu.	Leu.	Tyr.	Phe.	Lys.	His.	Arg.	Total.
P 215 (C).....	0,055	0,062	0,145	0,093	0,194	0,224	–	0,067	–	0,011	0,017	–	–	0,836	0,019	0,177	1,90
V 208........	0,060	0,053	0,066	0,044	0,190	0,173	–	0,041	–	–	–	–	–	0,972	–	0,099	1,70
P 200........	0,031	0,095	0,016	0,074	0,144	0,269	–	0,120	–	0,013	0,031	–	–	0,595	–	0,256	1,64
P 204........	0,010	0,049	0,112	0,012	0,054	0,165	0,038	0,096	–	0,023	0,012	0,035	0,032	0,597	0,022	0,212	1,47
P 215 (A).....	0,077	0,038	0,087	0,235	0,120	0,079	0,026	0,018	–	–	–	–	–	0,459	0,035	0,126	1,30
V 217........	0,043	0,027	0,049	0,079	0,029	0,058	0,013	0,065	–	0,038	0,054	–	–	0,108	0,062	0,056	0,67
C 232........	0,036	0,018	0,034	0,038	–	–	–	0,063	0,016	0,019	0,028	0,150	0,009	0,050	0,024	0,014	0,50
V 228........	0,033	0,013	0,031	0,054	0,012	0,030	0,063	0,054	0,026	0,018	0,006	0,014	0,009	0,066	0,026	0,012	0,47
C 229........	0,059	0,023	0,042	0,038	–	0,016	–	0,063	–	0,020	0,054	0,014	0,008	0,045	0,026	0,020	0,43
V 220........	0,011	0,005	0,015	0,006	–	0,014	–	0,048	–	–	0,016	–	–	0,045	0,058	0,010	0,23
P 238........	0,007	0,004	0,014	0,009	–	–	–	0,066	0,010	0,004	0,006	–	–	0,016	0,009	0,025	0,17
V 216........	0,017	0,008	0,003	0,011	0,003	–	–	0,052	–	–	0,008	–	–	0,021	0,016	0,012	0,15
P 219........	0,008	0,005	0,008	0,008	–	0,006	–	0,052	0,004	0,003	0,008	0,005	0,001	0,005	0,016	0,004	0,13
V 218........	0,008	–	0,007	0,008	–	–	–	0,033	–	–	–	–	–	0,022	0,015	0,007	0,10

Les acides nucléiques proviennent de thymus de veau (V), d'érythrocyte de poulets (P) ou d'*Escherichia coli* (C).

Les quantités de DNA utilisées pour chaque expérience varient de 25 à 200 mg.

L'analyse des aminoacides est effectuée par chromatographie sur colonne d'amberlite [1], après une hydrolyse sous reflux de 22 h, en HCl 5,7 N. Dans ces conditions, les purines donnent une forte quantité de glycine [2]. Celle-ci ne peut donc être calculée. Il en est de même pour le tryptophane qui est détruit par hydrolyse acide.

TABLEAU II.

Résidus aminoacides dans les nucléotides (*).

	Asp.	Thr.	Ser.	Glu.	Pro.	Ala.	Cys.	« Val ».	Met.	Ileu.	Leu.	Tyr.	Phe.	Lys.	His.	Arg.	Total.
Mélange, *d*-AMP, *d*-GMP, *d*-CMP, TMP.........	0,016	0,003	0,009	0,016	–	–	–	0,062	–	–	–	–	–	Pas analysés			–
d-AMP.................	0,004	0,002	0,004	0,010	–	–	–	0,041	–	–	–	–	–	0,005	0,013	–	0,079
d-GMP.................	0,006	0,002	0,007	0,005	–	0,006	–	0,009	–	–	–	–	–	0,019	0,006	0,004	0,064
d-CMP.................	0,001	0,003	0,001	0,008	–	–	–	0,003	–	–	–	–	–	0,011	0,002	0,002	0,031
TMP..................	0,013	–	–	–	–	–	–	0,003	–	–	–	–	–	0,004	0,003	–	0,023
Somme des quatre........	0,024	0,007	0,012	0,023	–	0,006	–	0,056	–	–	–	–	–	0,039	0,024	0,006	0,197
Mélange A + G + C + T + de Ribose + H_3PO_4...	–	–	–	–	–	–	–	0,048	–	–	–	–	–	+	–	–	0,048
Adénine + de Ribose + H_3PO_4.............	–	–	–	–	–	–	–	0,045	–	–	–	–	–	–	–	–	0,045
Adénine................	–	–	–	–	–	–	–	0,037	–	–	–	–	–	–	–	–	0,037

(*) Les valeurs sont exprimées en grammes d'aminoacides pour 100 g de DNA de thymus (*voir* texte).

Ici encore, la quantité (pour 100 g de DNA de thymus) de ce qui paraît être la valine, est remarquablement constante et sensiblement égale à la valeur moyenne trouvée pour les DNA. L'adénine seule, en présence de désoxyribose et d'acide phosphorique, fournit la quasi-totalité du pic. Remarquons en passant la contamination des nucléotides par de nombreux acides aminés tant acides que basiques, ceux-là même qu'on retrouve dans les DNA les mieux déprotéinisés. Ils n'apparaissent pas, bien entendu, dans les mélanges synthétiques de bases.

En conclusion, nous pouvons affirmer que la substance qui occupe la place de la valine dans les chromatogrammes, n'est pas un aminoacide, mais un produit de dégradation de l'adénine. Nous pensons donc, qu'il faut être très prudent dans la recherche des résidus aminoacides dans les hydrolysats de DNA, par la méthode de Stein et Moore, et qu'en particulier la quantité de valine doit être corrigée. La grandeur de cette correction est 0,05 % (par rapport au DNA, en poids).

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) S. MOORE, D. H. SPACKMAN et W. H. STEIN, *Anal. Chem.*, 30, 1958, p. 1185-1190.

(2) R. H. LINDSAY, WOON KI PAIK et P. P. COHEN, *B. B. A.*, 58, 1962, p. 585-587.

(3) A. L. LÉVY, *Nature*, 174, 1954, p. 126.

(4) A. L. LÉVY et D. SCHUNG, *Anal. Chem.*, 25, 1953, p. 385-399.

(5) M. P. BOULANGER et G. BIZERTE, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 33, 1951, p. 1930-1939.

(6) « Calbiochem ».

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Études du sérum de Canard. Activité estérasique d'une fraction de mobilité électrophorétique* β_2-γ. Note (*) de Mme **Marie Kaminski** [1], présentée par M. Jean Roche.

En plus de trois estérases décelées habituellement dans le sérum de Canard après électrophorèse en gélose, certains échantillons, pour la plupart hémolysés, contiennent une zone d'activité estérasique supplémentaire, située dans les β_2-γ-globulines.

Après l'électrophorèse en gel de gélose du sérum de Canard, on peut révéler trois zones d'activité estérasique, désignées E_1, E_2 et E_3 et correspondant respectivement à β_1 et α-globulines et à la lipoprotéine rapide ρ [(2), (3)] (*fig. a*).

Une quatrième zone a été observée dans un petit nombre d'échantillons : située à l'emplacement de la tache jaune d'hémoglobine qui est visible sur des plaques avant le traitement, l'estérase ainsi localisée fut désignée provisoirement E_{II} (*fig. b*).

Elle est active vis-à-vis des acétates de α et β-naphtyle, d'acétate d'indoxyle et plus faiblement vis-à-vis de la carbonaphtoxycholine; elle ne réagit pas avec l'acétyle ou butyryle-thiocholine. [Pour le mode opératoire, voir (3).]

Les premiers échantillons où E_{II} a été observée étant hémolysés, les sérums hémolysés disponibles furent examinés : un mélange et 2 sérums individuels sur 16 (7 Pékins et 9 Khakis, soit fraîchement prélevés, soit gardés à $+4$ ou à $-15°$) contenaient E_{II}.

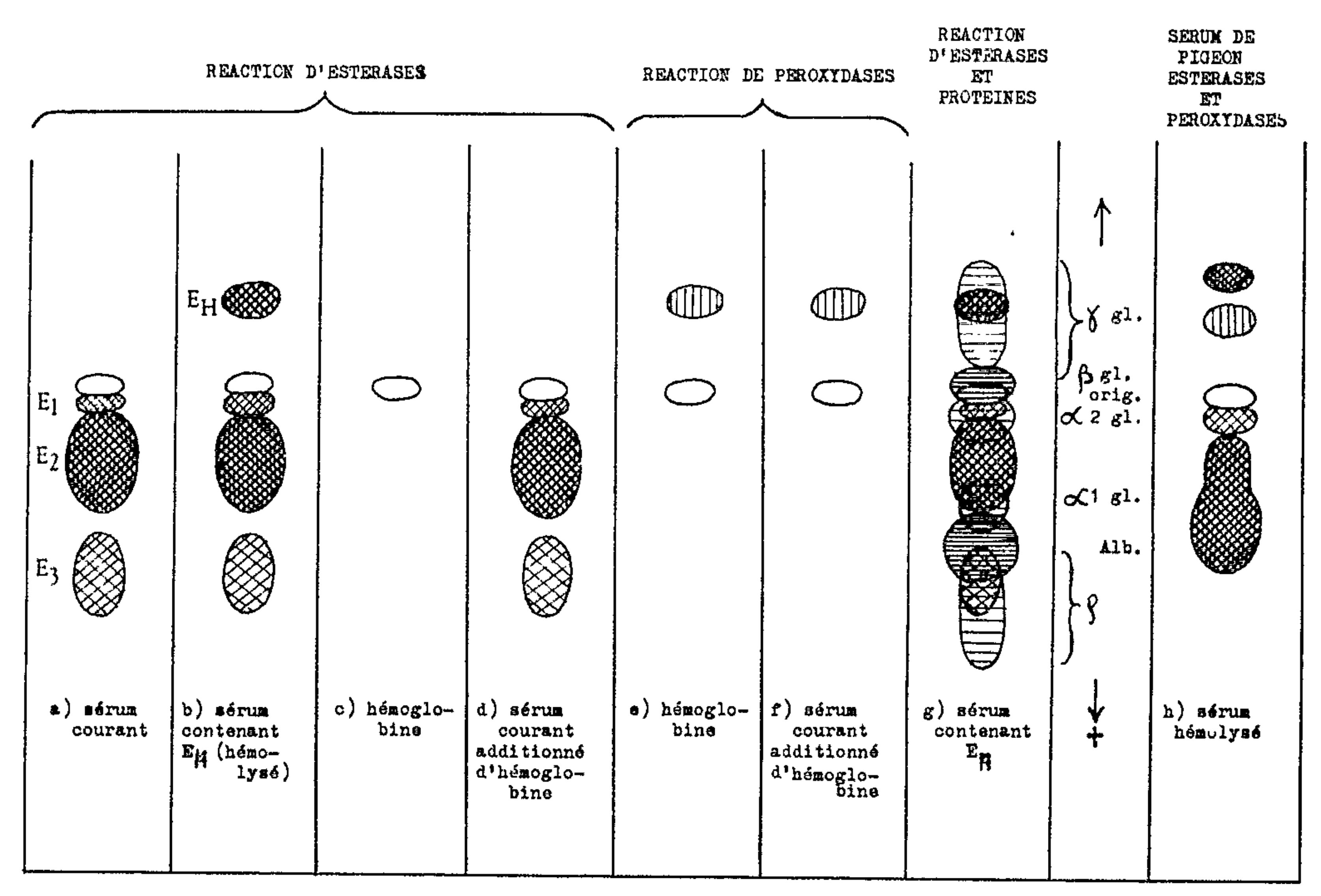
L'existence de deux échantillons de sérum provenant d'une même saignée d'un canard a permis d'éliminer l'hypothèse d'une contamination du sang lors du prélèvement par une activité étrangère : en effet, un échantillon provenait d'une première centrifugation du sang, aussitôt après la formation du caillot et ce sérum était non hémolysé; le deuxième échantillon était une récupération de sérum et la centrifugation était faite 1 h après la première. Ce sérum est légèrement hémolysé et très actif. Cependant, une nouvelle saignée du même canard n'a pas fourni d'échantillons contenant E_{II}.

Divers essais d'hémolyse et de transfert d'activité E_{II} ont été faits, mais n'ont pas donné de résultats positifs (*fig. d*).

Des préparations d'hémoglobine (surnageant de lysats d'érythrocytes lavés trois fois) forment sur les plaques non traitées la tache jaune bien délimitée; elle présente une intense activité peroxydasique, mais elle est complètement dépourvue d'activité estérasique (*fig. c* et *e*). La corrélation entre l'activité E_{II} et la présence d'hémoglobine dans l'échantillon de sérum semble d'ailleurs infirmée par l'activité E_{II} nette observée dans une fraction soluble à 30 % de saturation en Am_2SO_4 provenant d'un

mélange de plusieurs sérums de canards non hémolysés. Cette fraction est cependant nettement plus concentrée en protéines qu'un sérum normal.

Le fractionnement entrepris sur des sérums actifs (le mélange) a montré que E_H est concentrée dans les fractions précipitées entre 33 et 50 % de saturation en Am_2SO_4; elle n'est pas associée avec des lipides et l'addition de chloroforme au sérum ne modifie pas son activité.



Localisation de zones d'activité estérasique (hachures croisées) du sérum de Canard (*a-g*) et de Pigeon (*h*) par rapport aux protéines (hachures horizontales) et à l'activité peroxydasique (hachures verticales).

La tache E_H révélée par l'acétate d'indoxyle est bien délimitée et lorsque la plaque est ensuite colorée par le rouge ponceau pour déceler les protéines, elle se trouve au milieu de la zone allongée des γ-globulines (*fig. g*).

L'activité est encore décelable à une dilution de sérum de 3/10 et disparaît vers 2/10.

Elle est inhibée totalement après incubation dans le DFP à 10^{-5} M, la prostigmine à 10^{-5} M ou après le chauffage du sérum à 60°, pendant 60 mn; l'acide *o*-iodoso benzoïque à 10^{-3} M cause une inhibition partielle et le *p*-chloromercuribenzoate de Na à 2.10^{-5} M une inhibition marquée mais pas totale. Elle n'est pas sensiblement affaiblie par addition du cuivre à 10^{-3} M, ni celle de EDTA à 10^{-5} M. Le comportement de E_H est donc pratiquement identique à celui des autres estérases sériques du Canard ([3]).

Remarquons que, bien que des constituants doués d'activité estérasique et de migration électrophorétique lente n'aient pas été, jusqu'à présent,

signalés dans les sérums de diverses espèces animales étudiées, ils semblent exister chez des oiseaux. En effet, en plus de sérum de canards, dans quelques sérums de pigeons, nous avons observé une tache d'activité E_{II} bien délimitée et nettement séparée de la tache d'hémoglobine, sa mobilité électrophorétique étant plus lente que chez le Canard (*fig. h*).

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) Avec l'aide technique de Mlle Nicole Brunet et de Mme Mirette Jeanne-Rose.

(2) M. KAMINSKI et E. GAJOS, in *Protides of the Biological Fluids*, II, 1963 (sous presse).

(3) M. KAMINSKI, *Bull. Soc. Chim. Biol.* (sous presse).

(C. N. R. S. et Laboratoire d'Histophysiologie du Collège de France, 4, avenue Gordon-Bennett, Paris, 16e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Spécificité d'action des phospholipases A.* Note (*) de MM. **Jacques Lloveras, Louis Douste-Blazy** et **Paul Valdiguié**, transmise par M. René Dujarric de la Rivière.

Après avoir établi selon la terminologie de Contardi et Ercoli ([1]), l'action phospholipasique A du tissu splénique ([2]) sur les ovolécithines, nous avons montré la spécificité de cette enzyme pour la chaîne externe α' ([3]). Dans les conditions utilisées pour l'étude de la préparation splénique, nous avons voulu confirmer cette spécificité en vérifiant l'action sur les ovolécithines de la phospholipase A de serpent qui agit sur la chaîne interne β comme l'ont montré Tattrie ([4]), Hanahan et coll. ([5]), Van Deenen et coll. [([6]), ([7])].

Du venin lyophilisé de *Crotalus Adamantheus* (Ross Allen Reptile Institute) ([8]), est mis en présence d'ovolécithines purifiées, additionnées d'antibiotiques, pendant 6 h à 37° avec agitation continue.

Le substrat est émulsionné dans une solution tampon (acide citrique, phosphate disodique) 0,15 M de pH 7.

Les techniques utilisées pour l'étude des produits de la réaction sont celles décrites dans notre Note précédente sur le mode d'action de la phospholipase A splénique ([3]). Les acides gras sont identifiés par chromatographie en phase gazeuse, après fractionnement sur « amberlite I. R. A. 400 » pour les acides gras libérés par l'enzyme et après saponification pour les acides gras du substrat et des lysocithines formées.

Les substrats lécithiniques permettent de comparer l'action de la phospholipase A splénique (tableau I) et de la phospholipase A de *Crotalus Adamantheus* (tableau II).

TABLEAU I.

Action de la phospholipase A splénique.

(Les nombres expriment la composition en pourcentage molaire des fractions analysées.)

	Acides saturés.		Acides insaturés.	
Fractions analysées.	Acide palmitique.	Acide stéarique.	Acide oléique.	Acide linoléique.
Acides gras libérés par l'enzyme........	55,3	29,1	14,5	1,1
A. G. des lécithines du substrat.........	31,7	18,6	39,8	9,9
A. G. des lysocithines formées..........	23,2	7,0	56,2	13,6

TABLEAU II.

Action de la phospholipase A de Crotalus Adamantheus.

	Acides saturés.		Acides insaturés.	
Fractions analysées.	Acide palmitique.	Acide stéarique.	Acide oléique.	Acide linoléique.
Acides gras libérés par l'enzyme........	21,9	7,5	53,5	17,1
A. G. des lécithines du substrat.........	34,1	16,9	30,1	18,9
A. G. des lysocithines formées..........	49,2	27,4	18,7	4,7

Les résultats obtenus avec le venin de *Crotalus Adamantheus* montrent la spécificité β de cette enzyme et sont en accord avec ceux obtenus par de nombreux auteurs [(1), (5), (6), (7)].

Les acides gras libérés sont en rapport inverse pour les deux enzymes :

— Sous l'action de la phospholipase A splénique, libération de :

84,4 % d'acides saturés,
15,6 % d'acides insaturés.

— Sous l'action de la phospholipase A de *Crotalus Adamantheus*, libération de :

29,4 % d'acides saturés,
70,6 % d'acides insaturés.

Les acides gras des lysocithines formées sont également en rapport inverse :

— Lysocithine fournie par la phospholipase A splénique :

30,2 % d'acides saturés,
69,8 % d'acides insaturés.

— Lysocithine formée par la phospholipase A de *Crotalus Adamantheus* :

76,6 % d'acides saturés,
23,4 % d'acides insaturés.

Ces résultats permettent de confirmer l'hydrolyse préférentielle de la position α' par la phospholipase A splénique et font apparaître une dualité d'action de la phospholipase A suivant sa provenance. Il nous paraît souhaitable de distinguer :

— Une action phospholipasique Aβ, type venin de *Crotalus Adamantheus* ou type pancréas, agissant sur la chaîne interne.

— Une action phospholipasique Aα', type splénique, agissant sur la chaîne externe.

(*) Séance du 21 octobre 1953.

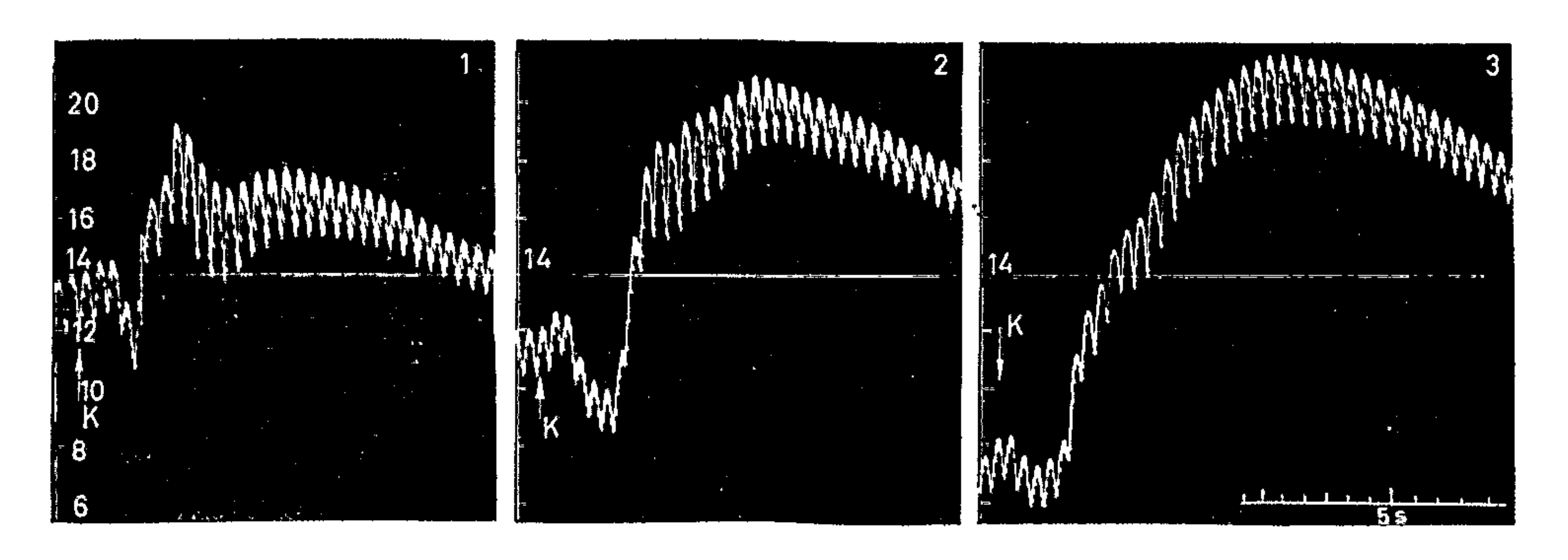
(1) A. CONTARDI et A. ERCOLI, *Biochem. Z.*, 261, 1933, p. 275.
(2) J. LLOVERAS, L. DOUSTE-BLAZY et P. VALDIGUIÉ, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1172.
(3) J. LLOVERAS, L. DOUSTE-BLAZY et P. VALDIGUIÉ, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1861.
(4) N. H. TATTRIE, *J. Lipid Research*, 1, 1959, p. 60.
(5) D. J. HANAHAN, H. BROCKERHOFF et E. J. BARRON, *J. Biol. Chem.*, 235, 1960, p. 1917.
(6) G. H. DE HAAS, F. J. M. DAEMEN et L. L. M. VAN DEENEN, *Biochim. Biophys. Acta*, 65, 1962, p. 260.
(7) L. L. M. VAN DEENEN, G. H. DE HAAS et C. H. T. HEEMSKERK, *Biochim. Biophys. Acta*, 67. 1963, p. 295.
(8) M. L. L. M. Van Deenen nous a fourni le venin de *Crotalus Adamantheus*.

(Laboratoire de Chimie biologique de la Faculté de Médecine et Pharmacie de Toulouse.)

PHARMACODYNAMIE. — *La morphine renforce l'action adrénalinogène de l'ion potassium.* Note (*) de M. **René Hazard** et Mme **Annick Renier-Cornec**, présentée par M. Léon Binet.

L'action hypertensive de l'ion potassium est due essentiellement à une décharge d'adrénaline; elle est renforcée par un ganglioplégique, la spartéine et un adrénalinotonique, la cocaïne ([1]).

La morphine se comporte, elle aussi, comme un renforçateur énergique de cette hypertension. En effet, nous avons constaté que chez le Chien chloralosé, soumis à la respiration artificielle, vagotomisé, atropinisé, la morphine à la dose de 0,001 à 0,005 et à 0,01 g/kg du chlorhydrate augmente régulièrement en intensité et en durée l'effet produit par une même dose de chlorure de potassium (0,015 g/kg) (*fig.*).



Chien ♂ de 12,500 kg; chloralosé; respiration artificielle. Vagotomie double. 0,001 g de sulfate d'atropine par kilogramme. Pression carotidienne avec repères en centimètres de mercure.

L'animal reçoit par la voie intraveineuse : en 1, 2 et 3, en K : 0,015 g de chlorure de potassium par kilogramme; entre 1 et 2, 0,001 g et entre 2 et 3, 0,002 g de chlorhydrate de morphine par kilogramme [*en bas à droite*, les temps (5 s)].

Quel peut être le mécanisme de ce renforcement ?

Il ne porte pas sur l'adrénaline elle-même après sa formation dans la glande, car l'adrénaline injectée n'a eu, dans nos expériences, ses effets hypertenseurs augmentés par la morphine que d'une manière irrégulière et toujours moins fortement que ceux du chlorure de potassium.

On doit admettre alors que la morphine doit favoriser la formation même de l'adrénaline dans la surrénale. Deux hypothèses se présentent : son action est indirecte par l'intermédiaire de l'acétylcholine, ou bien elle est directe.

En ce qui concerne la première hypothèse, elle est défendable sur le plan général en raison des interrelations étroites et même de la synergie si souvent constatées entre acétylcholine et potassium.

....

Nous avons nous-mêmes observé que la morphine aux doses où elle renforce l'action hypertensive de l'ion potassium augmente non pas toujours mais le plus généralement les effets hypertenseurs dits nicotiniques de l'acétylcholine.

Mais celle-ci est-elle bien l'intermédiaire indispensable de la sécrétion d'adrénaline déclenchée dans la surrénale par l'ion potassium ? Au cours d'un Symposium organisé par le Centre National de la Recherche Scientifique (2) ont déjà été exposés les résultats expérimentaux qui confirment ou, au contraire, infirment ce rôle de l'acétylcholine.

Pour notre part, nous avons constaté que l'action adrénalinogène de l'ion potassium n'est renforcée que d'une manière irrégulière et d'ailleurs très faiblement par l'ésérine dans les conditions mêmes où celle-ci renforce régulièrement et considérablement celle de l'acétylcholine. D'ailleurs, acétylcholine et potassium peuvent être séparés par certains réactifs pharmacologiques : les uns (spartéine, procaïne) suppriment les effets choliniques en laissant se manifester ceux de l'ion métallique, tandis que les autres (calcium, magnésium) opèrent la séparation en sens inverse, supprimant les effets vasoconstricteurs de l'ion potassium en laissant se manifester ceux de l'acétylcholine [*voir* (2)].

L'intervention de l'acétylcholine comme intermédiaire de l'action du potassium dans la surrénale ne peut donc pas être prise encore comme base certaine de l'effet renforçateur de la morphine.

Il reste l'hypothèse d'une action directe de celle-ci favorisant dans la surrénale la formation même de l'adrénaline sous l'influence de l'ion potassium : hypothèse de travail et source de nouvelles recherches.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

(1) R. HAZARD, *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 1455.

(2) *Physiologie du potassium*, Paris, 14-18 juin 1954 (Édition du C. N. R. S., 13, quai Anatole-France, Paris, 7e, 1 volume de 170 pages; *Potassium et Parasympathique*, par René HAZARD, p. 31-38).

MICROBIOLOGIE. — *Dégradation d'un acide nucléique par la bactérie* Agrobacterium tumefaciens (*Smith et Town.*), *souche* B_6, *soumise à l'action de la glycine.* Note (*) de M. **Georges Beaud**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les bactéries de la souche *Agrobacterium tumefaciens* (Smith et Town.) B_6 marquées par le glucose ^{14}C ou par l'uracile ^{14}C durant un temps court (5 mn), puis soumises à l'action de la glycine 7.10^{-2} M perdent une partie de l'isotope incorporé dans la fraction précipitable par l'acide trichoracétique 5 % (TCA). Les expériences décrites suggèrent qu'il s'agit d'un acide ribonucléique (RNA).

Les bactéries B_6 cultivées en milieu liquide minéral (1) + glucose à 5 g/l, sont centrifugées puis remises en suspension dans le même milieu (sans glucose si le marqueur est le glucose ^{14}C). Le marqueur est introduit dans le milieu et un marquage court est réalisé, à l'instant convenable, par dilution isotopique ou par centrifugation. La glycine est ajoutée à la concentration finale de 7 à 8.10^{-2} M. Immédiatement après, ainsi qu'à divers intervalles de temps, sur une durée totale de 90 mn, 1 ml de suspension est traité par le TCA (acide trichloracétique) (10 mn à température ambiante) puis filtré sur Millipore HA (25 mm de diamètre, pores de 450 mμ) le filtre étant rincé par 10 ml d'eau. Le filtre est ensuite collé sur une coupelle, séché, puis la radioactivité mesurée. Une suspension de bactéries témoin est traitée de la même manière, l'eau remplaçant la glycine. La fraction de radioactivité incorporée précipitable par TCA à froid est mesurée sur trois échantillons de 0,1 ml comme celle du surnageant de centrifugation après action du TCA à 95°C durant 30 mn.

Marquage des bactéries B_6 *par le glucose* ^{14}C (3.10^{-2} M). — Après 5 mn de marquage, les bactéries ont incorporé dans la fraction précipitable par TCA une quantité mesurable de ^{14}C. Après arrêt de l'incorporation et dans l'heure qui suit, les bactéries témoins ne perdent pas plus de 10 % du ^{14}C incorporé. Au contraire, les bactéries mises en présence de glycine (7.10^{-2} M) perdent en 90 mn jusqu'à 30 à 50 % de la radioactivité initiale. La fraction perdue est soluble dans le TCA à froid. Les mesures faites après traitement à chaud par le TCA montrent que la fraction de radioactivité soluble à chaud diminue de 47 % après traitement à la glycine durant 80 mn (*voir* tableau).

Glucose ^{14}C 5 mn. *Traitement par la glycine* $7,5.10^{-2}$ M. % *de la fraction précipitable à froid par TCA au début de l'expérience.*

Temps (mn).	Bactéries traitées (%).		Bactéries non traitées (%).	
	TCA froid.	TCA chaud.	TCA froid.	TCA chaud.
0	100	75	100	75
80	50 à 70	40	90 à 100	60

Remarquons que la fraction de radioactivité soluble dans le TCA à chaud des bactéries témoins (non traitées par la glycine) diminue de 20 % en 80 mn, sans diminution notable de la radioactivité insoluble à froid dans le TCA.

Un marquage long (5 h) par le glucose ^{14}C 2.10^{-2} M ne permet pas de mettre en évidence une perte de radioactivité supérieure à 10 % (qui se produit aussi en l'absence de glycine).

Marquage au moyen de l'uracile ^{14}C (0,6 mg/l), *durée* 20 s *à* 10 mn. — La perte de radioactivité de la fraction précipitable à froid par le TCA après action de la glycine varie, selon les expériences, de 45 à 60 % en 80 mn et n'est pas constatée avec les bactéries témoins. Le même phénomène est mis en évidence après un marquage très rapide (20 s) par $HNa_2\,^{32}PO_4$.

Ces résultats suggèrent qu'une fraction au moins des acides ribonucléiques messagers (²) est relâchée sous forme dépolymérisée lorsque les bactéries sont mises en présence de la glycine 8.10^{-2} M car :

1° La fraction étudiée est précipitable à froid par le TCA et elle est, en outre, soluble dans le TCA à chaud.

2° L'uracile ^{14}C et le ^{32}P s'y incorporent très rapidement.

3° Cette fraction est à renouvellement relativement rapide par rapport à la durée de division de la bactérie (de l'ordre de 160 mn avec le milieu utilisé).

Une identification plus précise de la fraction ainsi qu'une étude plus complète de l'action de la glycine sur la bactérie est en cours.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(¹) P. Manigault et Ch. Stoil, *Phytopath. Z.*, 38, 1960, p. 1-12.
(²) R. M. Hochster et V. M. Chang, *Can. J. Biochem. Physiol.*, 41, 1963, p. 1508-1518.

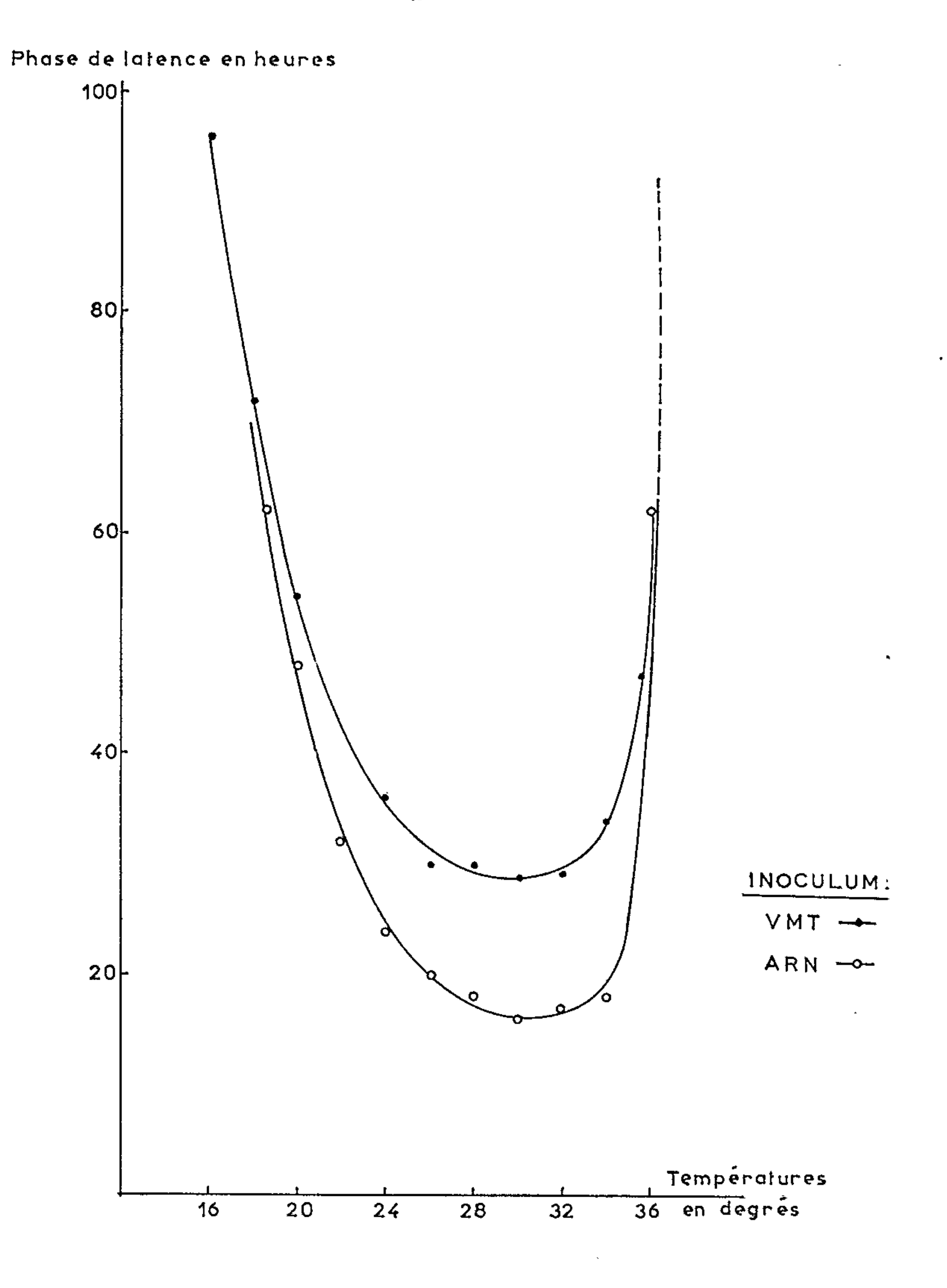
VIROLOGIE. — *Action de diverses températures sur la phase primaire du développement du virus de la mosaïque du Tabac en disques de feuilles immergés* (1). Note (*) de Mlles **Christiane Kurtz**, **Geneviève Lebeurier** et M. **Léon Hirth**, présentée par M. Roger Gautheret.

La durée minimale de la phase primaire du développement du virus de la mosaïque du Tabac, en disques de feuilles immergés, est inférieure à 20 h quand l'inoculum utilisé est de l'acide ribonucléique du virus et, à 30 h quand on inocule des virions. C'est pour des températures de survie comprises entre 30 et 34° que se situe cette durée minimale. On peut donc en conclure que les températures supra-optimales n'agissent pas sur la phase de latence.

Dans un travail rapporté dans une Note précédente (2), il a été montré que le rendement en virions diminuait de 90 % quand des disques de feuilles infectés par du virus de la mosaïque du Tabac (VMT) étaient laissés en survie dans des milieux dont la température était égale ou supérieure à 34°. Toutefois, les résultats obtenus ne permettaient pas d'identifier la phase du développement viral sur laquelle agissait la température : ceci tient au fait qu'il n'est pas possible d'obtenir avec les virus des plantes un cycle unique de multiplication virale. Pour tenter de lever cette incertitude, nous avons étudié l'effet d'une gamme étendue de températures sur la durée de la phase précoce du développement viral (phase de latence), caractérisée essentiellement par la replication du matériel génétique. Les résultats obtenus sont rapportés dans la présente Note.

Matériel et méthodes. — Sur des tabacs (*Nicotiana tabacum* var. Judy Pride) se développant en serre climatisée à 25° et âgés de deux mois, on prélève des feuilles de même âge. Elles sont inoculées, soit avec du VMT, soit avec de l'acide ribonucléique (RNA) de ce virus. Quand l'inoculum est du VMT, on utilise une suspension purifiée de la souche commune avec des concentrations allant de 1,7 à 8.10^{-5} g/ml (3). Une demi-heure après inoculation, les feuilles sont lavées d'abord avec une solution de sérum anti-VMT, dilué au 1/20, afin d'éliminer le virus resté en surface, puis avec de l'eau bidistillée. On découpe ensuite des disques de 45 mm de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce. Les disques sont mis en survie (2) aux températures de 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28, 30, 32, 34 et 36°. Quand l'inoculum est du RNA préparé suivant la technique au phénol, il est inoculé à une concentration dont le pouvoir pathogène correspond à celui des suspensions virales utilisées. Les expériences avec le virus et le RNA ont été réalisées sur un matériel comparable. 10 h après l'inoculation des prélèvements sont effectués de 2 en 2 h jusqu'à un temps débordant très largement la durée de la phase de latence. Chaque prélèvement comporte six disques qui sont broyés à la température du laboratoire dans 3 ml d'un tampon phosphate 0,01 M, ClNa 9 °/₀₀, pH 7,0. Le broyat est laissé à incuber 1 h à la

température ambiante. On centrifuge 10 mn à 4 000 t/mn. Le surnageant recueilli est inoculé avec de la célite à 20 feuilles de *Nicotiana tabacum* var. *Xanthi necroticum*. Pour chaque expérience il est réalisé un contrôle au « temps zéro » constitué par des disques prélevés immédiatement au moment de la mise en survie. La phase de latence est considérée comme



terminée quand le broyat inoculé montre une augmentation significative du nombre des lésions obtenues par rapport au temps zéro. Les points représentés sur la courbe indiquent les temps de latence observés pour le matériel mis en survie aux différentes températures. Ils représentent chacun la moyenne de quatre mesures effectuées dans quatre expériences différentes. L'utilisation d'une moyenne, dans ce genre d'expériences, n'a de sens que parce que les résultats obtenus sont reproductibles et que les valeurs extrêmes rapportées ne s'écartent au maximum que de 1 à 2 h de la moyenne.

Résultats. — Les conclusions suivantes s'imposent :

1° Lorsque l'inoculum est du RNA, la phase de latence est nettement plus brève que lorsque celui-ci est constitué par des virions, ce qui confirme les résultats de Engler et Schramm ([4]). Toutefois, le phénomène n'apparaît pas clairement quand on utilise des températures infra ou supra-optimales extrêmes. Il est vrai que, dans ce cas, l'évaluation de la durée de la phase de latence est sensiblement moins précise. Il convient, à ce sujet, de remarquer que le ou les phénomènes responsables de l'allongement de cette phase quand l'inoculum est constitué par des virions, semblent peu sensibles à l'action de la température.

2° Les durées minimales des phases de latence observées sont inférieures à 20 h quand on inocule du RNA et à 30 h quand l'inoculum est du VMT.

3° Entre 30 et 34°, la phase de latence est plus courte qu'aux températures inférieures surtout lorsque l'inoculum est du RNA. Bien que les différences soient faibles, elles sont significatives.

4° Au-dessus de 34°, la phase précoce s'allonge brusquement; aux températures infra-optimales, c'est-à-dire au-dessous de 24°, cet allongement est progressif.

5° La confrontation des résultats rapportés dans une Note précédente avec ceux exposés ici permet de remarquer que les températures supra-optimales favorisent la replication du matériel génétique, c'est en effet pour des températures comprises entre 30 et 34° que la phase de latence est la plus courte. Par contre, pour cette dernière température, comme on l'a vu ([2]), le rendement en virions est diminué de 90 %; on peut donc déduire de cette observation que les températures supra-optimales n'agissent pas sur la phase précoce du développement viral, mais affectent la phase secondaire de ce développement (action sur la synthèse des unités de structure protéique ou la morphogenèse virale). Quant aux températures infra-optimales, elles ralentissent considérablement la replication du RNA viral sans qu'il soit encore possible de dire si cette action est spécifique. L'ensemble des résultats obtenus sera discuté en détail dans un prochain Mémoire.

(*) Séance du 21 octobre 1963.

([1]) Travail réalisé avec l'aide du Comité de Biologie moléculaire de la Délégation à la Recherche scientifique et technique.

([2]) G. Lebeurier et M.-L. Badre, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2559.

([3]) Les conditions de survie en milieu immergé, identiques à celles déjà relatées dans une Note précédente ([2]), nécessitent l'emploi de concentrations virales relativement élevées. Notons d'ailleurs que la concentration de l'inoculum est sans influence sur la durée de la phase de latence.

([4]) R. Engler et G. Schramm, *Nature*, 181, 1958, p. 916-918.

(*Institut de Botanique de la Faculté des Sciences et Département des Applications biologiques du Centre de Recherches Nucléaires du C. N. R. S., Strasbourg-Cronenbourg.*)

VIROLOGIE. — *Multiplication du virus rabique fixe dans les cellules de glandes salivaires de Chien cultivées* in vitro ([1]). Note (*) de M. **Raymond Depoux**, présentée par M. Pierre Lépine.

Chez le Chien atteint de rage des rues, le cerveau n'est pas le seul organe où il est facile de retrouver du virus en grande abondance; les glandes salivaires en contiennent également et le titre virulent des broyats de glandes salivaires peut être aussi élevé que celui d'émulsions de cerveaux.

Il était intéressant de rechercher si un virus rabique fixe était capable de se multiplier dans les cellules de glande salivaire de chien cultivées *in vitro*.

La culture de virus rabique a certes été déjà réalisée, soit sur cellules de première explantation, soit sur cellules entretenues en lignée continue [([2]), ([3]), ([4])].

L'utilisation de cellules de glandes salivaires de Chien comme substrat de la culture avait l'avantage de nous rapprocher d'un phénomène naturel.

Technique. — *Les cellules.* — Les cellules des glandes salivaires de Chien sont difficiles à disperser. L'enzyme qui nous a donné les meilleurs résultats fut l'élastase préconisée par Rinaldini ([5]) pour d'autres tissus, mais il n'a pas pu être utilisé systématiquement du fait de son prix. La trypsine en solution à 3,5 % dans la solution de Earle nous a donné des résultats satisfaisants. Les fragments de tissu glandulaire sont d'abord trypsinés à 4°C pendant toute la nuit, puis la trypsination est poursuivie à la température du laboratoire en changeant la solution de trypsine toutes les heures.

La récolte en cellules est très variable d'un chien à l'autre. Le meilleur résultat nous a évidemment été donné par les glandes salivaires de chiots nouveau-nés.

Après lavage, les cellules sont mises en culture dans la solution de Eagle-Hanks additionnée de 10 % de sérum de veau et incubées à 37°C. Les cellules ainsi obtenues ont un aspect fibroblastique. Quelquefois se développent de petits îlots de cellules épithéliales; mais ces cellules prennent rapidement un aspect vacuolaire spumeux et sont rapidement détruites.

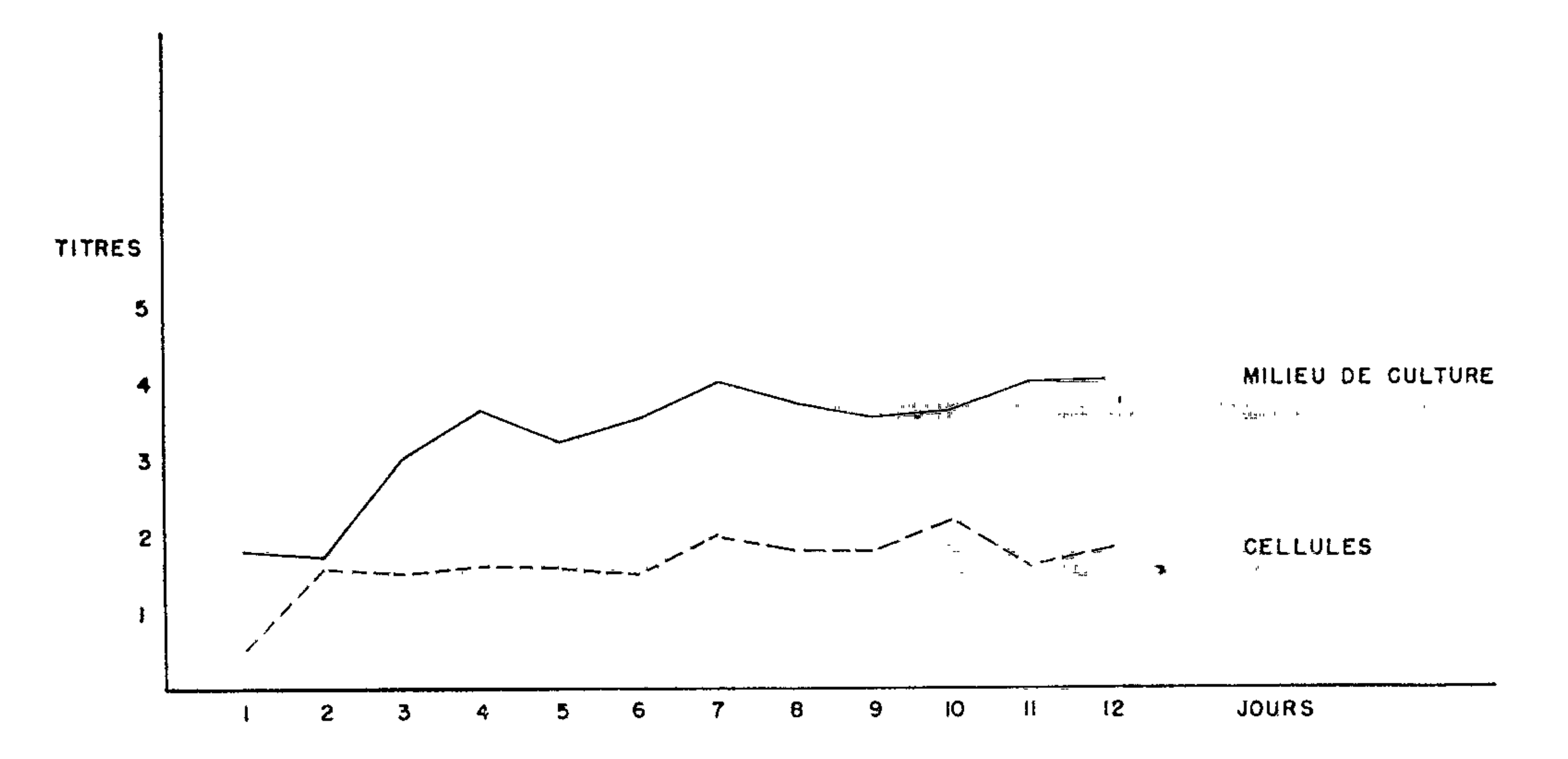
La croissance des cellules d'aspect fibroblastique est assez rapide; après la mise en culture d'une suspension contenant 500 000 cellules/ml, le tapis cellulaire est obtenu en 8 à 10 jours.

Après inoculation d'une suspension de virus rabique, le milieu utilisé est celui de Eagle-Earle additionné de 10 % de sérum de veau. L'incubation se fait à 37°C.

Le virus. — La souche Louis Pasteur de virus rabique à son 2 017e passage sur cerveaux de lapin a été utilisée. C'est le surnageant, après centrifugation d'une suspension à 1 % de matière cérébrale de lapin dans la solution de Hanks, qui a servi à la première infection des cellules de Chien.

La mise en évidence de virus dans les cultures cellulaires et les titrages de virulence ont été réalisés sur souris blanches âgées de quatre semaines inoculées par voie intracérébrale. Le titre est exprimé par l'inverse du logarithme de la dilution tuant 50 % des souris inoculées calculée selon la méthode de Reed et Muench.

Résultats. — Dès le premier passage le liquide brut de culture cellulaire contenait du virus, en quantité faible puisqu'il tuait seulement 7 souris sur 10 entre le 10e et le 12e jour. Les passages ont été faits systématiquement toutes les semaines. Dès le 3e passage le titre virulent du milieu de culture atteignait 2,67, puis au 7e passage 4. Du 7e au 14e passage, le titre virulent est resté oscillant autour de 4. A deux reprises (virus des 3e



et 12e passages) des tests de séroneutralisation ont été pratiqués avec un sérum antirabique. Dans le premier cas (titre 2,67), la neutralisation a été complète. Dans le deuxième cas (titre 4,2), seule une souris est morte sur les cinq inoculées avec le mélange immun-sérum-suspension virale non diluée.

Le virus cultivé sur les cellules de glandes sous-maxillaires de Chien est donc bien un virus rabique et non un virus canin saprophyte qui survivrait dans les cellules en culture et serait pathogène pour la Souris après inoculation intracérébrale.

Au cours des 7 jours séparant deux passages, les cellules infectées furent observées quotidiennement et aucun effet cytopathogène ne fut noté. Certains tubes de culture ont été conservés sans changement de milieu jusqu'à destruction de cellules; là encore aucun effet cytopathogène du virus ne fut observé, les cellules infectées dégénèrent dans les mêmes délais que les cellules témoin non infectées (25 jours environ).

Enfin, certaines cultures infectées ont pu être conservées sans modification apparente pendant 15 semaines après infection grâce à un chan-

gement de milieu de culture tous les 7 jours. Chacun de ces milieux de culture prélevé au moment du changement tuait les souris inoculées en 6 à 7 jours. Les cellules ont donc continué à produire du virus pendant toute la durée de leur vie.

CROISSANCE DU VIRUS RABIQUE DANS LES CELLULES DE GLANDES SOUS-MAXILLAIRES DE CHIEN. — Douze lots homogènes de six tubes furent inoculés par une même quantité de virus rabique (0,1 ml d'une suspension titrant 3 sur souris).

Tous les jours les milieux de culture des tubes d'un lot furent prélevés et mélangés; après trois lavages des cellules avec de la solution de Hanks, chaque tube reçut 1 ml de solution de Hanks, fut congelé-décongelé et les suspensions de cellules et débris cellulaires ainsi obtenus furent mélangés. Chacun des deux mélanges quotidiens fut titré sur souris (*fig.* 1).

Dans le milieu de culture le titre virulent reste bas pendant les jours 1 et 2, augmente les jours 3 et 4, puis reste sensiblement stationnaire jusqu'au 12e jour.

Dans les cellules le titre reste très bas jusqu'au 12e jour; le maximum étant atteint dès le 2e jour et variant peu ensuite, la comparaison des deux courbes permet de supposer qu'une faible quantité de virus s'est fixée sur les cellules. A partir du 2e jour les cellules commencent à excréter du virus dans le milieu où le titre virulent augmente jusqu'au 5e jour, puis un équilibre est atteint entre la production de virus et la destruction cellulaire (l'inactivation thermique doit jouer un rôle).

CONCLUSION. — Le virus rabique fixe se multiplie dans les cellules de glandes salivaires de Chien sans provoquer d'effet cytopathogène. Les cellules infectées le restent pendant toute leur vie et continuent d'excréter du virus dans le milieu de culture.

(*) Séance du 21 octobre 1963.
(1) Travail effectué grâce à un don du Conseil Médical des Recherches du Canada.

(2) R. E. KISSLING, *Proc. Soc. Exp. Biol.*, 98, 1958, p. 223.
(3) P. ATANASIU et C. LAURENT, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 2562.
(4) P. ATANASIU et P. LÉPINE, *Ann. Inst. Pasteur*, 96, 1959, p. 72.
(5) L. M. RINALDINI, *Exp. Cell Res.*, 16, 1959, p. 477.

(*Faculté de Médecine, Université Laval, Québec.*)

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Au cours de maladies inapparentes, les rickettsies du groupe boutonneux pourpré peuvent être une cause d'avortement.* Note (*) de MM. **Paul Giroud**, **Marcel Capponi** et Mme **Nicole Dumas**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Des constatations sérologiques humaines concernant *R. conori* nous ont amenés à étudier expérimentalement le comportement d'animaux infectés de façon inapparente au cours d'une gestation. L'agent virulent peut être isolé sur œuf de l'exsudat de la surface placentaire et du placenta lui-même où on l'a mis en évidence, tandis que les organes des embryons ne sont pas infectants. Il y a donc seulement une culture locale.

Des constatations cliniques, sérologiques faites tout d'abord en Afrique, puis dans l'ensemble de la France et dans des régions les plus diverses, nous ont amenés à attribuer à des infections inapparentes dues à des inframicrobes certains avortements. Nos constatations animales remontent à 1954 et se rapportent à des bovins, des ovins, des caprins et même des porcins [1].

Les constatations humaines remontent à 1955. Il s'agissait de maladies inapparentes. Comme c'était surtout des agents du groupe psittacose, agents néo-rickettsiens, puisqu'il ne s'agissait ni de perroquet, ni d'oiseau, nous avons cherché à reproduire ces faits d'une façon expérimentale [2] et constaté des résorptions fœtales au cours de maladies inapparentes sur la Ratte; Flamm de Vienne a constaté sur Souris le même phénomène.

Ce sont des constatations sérologiques faites chez deux jeunes femmes de l'Est de la France, avortant et présentant une éruption varicelliforme, qui nous ont amenés à étudier expérimentalement avec A. Giroud l'action pathogène, sur l'embryon, d'une maladie rickettsienne du groupe de la fièvre boutonneuse. Le sérum de ces deux malades répondait en effet, sur *R. conori*. Une éruption varicelliforme devrait correspondre à *R. acari*; mais dès 1950, J. H. S. Gear à Johannesburg avait pu nous montrer des sujets non contaminés par des Dermanyssus, mais par des tiques, et présentant une éruption varicelliforme. Du reste, *R. acari*, *R. rickettsi* et *R. conori* répondent à peu près également au cours des affections de ce groupe. Depuis quelques années, nous n'utilisons plus *R. acari* pour le groupe boutonneux pourpré, pour n'employer que des souches de *R. conori*, l'une isolée de *Rhipicephalus sanguineus* d'Afrique du Nord (souche Y 9), l'autre de *Dermacentor marginatus* isolée dans le Centre de la France (souche H 24).

Sur un ensemble de 486 sérums de femmes venant d'avorter, dont une partie nous avait été fournie d'abord par le Professeur Lepage, puis par le Professeur Lacomme, et par de très nombreux médecins des régions les plus diverses, 14 réagissent sur la souche Y 9 et 11 sur la souche H 24.

Dans certaines régions de France, tout particulièrement dans l'Est (Moselle), grâce au Docteur Masson, nous avons vu d'assez nombreuses réactions positives vis-à-vis de *R. conori* au cours de syndromes divers. Nous avions aussi la notion, parfois, de piqûres de tiques. Nous avons cherché à isoler *R. conori* de *D. reticulatus*, *D. marginatus* et *Ixodes ricinus* et avons pu la mettre en évidence très fréquemment pendant la période printannière, tandis que nos résultats étaient négatifs dans une autre période où nous pouvions seulement provoquer chez les animaux de laboratoire des anticorps transitoires, mais jamais isoler de souches majeures. Du reste, de la Moselle, le Docteur Masson avait pu nous adresser 44 sérums de femmes ayant avorté dont quatre sérums étaient positifs sur *R. conori* et 5 $\pm$ sur ce même antigène. Ce sont ces faits qui nous ont amenés à provoquer expérimentalement, avec une souche de fièvre boutonneuse cultivée sur œuf, l'infection de la ratte. Nous avons utilisé comme dose infectante la dernière dose provoquant dans la peau du Lapin une réaction de 12 mm de diamètre soit 0,05 ml à la dilution de 10^{-1}, qui provoque toujours une maladie inapparente de la ratte. Pour que l'expérimentation sur des rattes fécondées soit toujours comparable, l'antigène a été conservé dilué, en ampoules scellées à $-70°$. Les inoculations ont été faites du 5e au 9e jour de la gestation; sur 37 rattes il y a neuf avortements complets et trois réductions du nombre des embryons, puisqu'on a de 2 à 5 embryons au lieu de 9 à 12 en moyenne. Vingt-cinq rattes ont mis bas normalement.

Sur les frottis de placenta des embryons de rattes en train de se décoller, on peut mettre en évidence de très nombreux éléments ressemblant à *R. conori* ou des formes beaucoup plus fines correspondant à des éléments dégradés.

Comme c'est classique de le voir dans les frottis d'organes d'animaux infectés avec le groupe boutonneux pourpré les rickettsies peuvent être intranucléaires, mais il y en a aussi libres ou phagocytées.

Ces éléments ont été mis en évidence d'une façon indubitable par un dérivé de la coloration de Macchiavello et au May-Grünwald-Giemsa. Des passages par voie vitelline ont été faits sur des œufs incubés avec le placenta ou l'exsudat. Des cultures ont été réalisées qui ont même pu servir à faire des suspensions de rickettsies utilisables pour la micro-agglutination.

L'affection inapparente de la ratte était prouvée par la présence des anticorps agglutinants vis-à-vis des souches de *R. conori*. La souche non-homologue était agglutinée à un taux moindre; mais en même temps, on pouvait constater une réaction positive vis-à-vis de *R. prowazeki*, ce qui prouve une fois de plus les rapports existant entre *R. prowazeki* et *R. conori*. Nous n'avons pas mis en évidence d'anticorps dans le sang de l'embryon, de même que nous n'avons pu isoler du cerveau et du foie de souches de *R. conori*. La souche semblait localisée seulement au

niveau de l'insertion placentaire ou du placenta et surtout nettement aux endroits où celui-ci pouvait se décoller.

Il n'a pas été constaté dans l'exsudat utérin des rattes ayant avorté, prélevé au 20e jour après la fécondation, de rickettsies typiques ou d'éléments du même groupe. Ceci n'est pas fait pour nous étonner puisque c'est seulement après l'avortement et dans l'exsudat brunâtre qui l'accompagne qu'on met en évidence des éléments rickettsiens ou proches. Nous avons constaté ces faits aussi bien sur les ovins que sur les bovins ou le hérisson. Les frottis de l'exsudat placentaire après l'expulsion sont toujours riches en éléments. Chez la Femme, au cours de certains avortements, nous avons pu mettre en évidence ce même type d'éléments.

(*) Séance du 14 octobre 1963.

(1) P. GIROUD, P. GIBERT et F. ROGER, *Bull. Acad. Vétérinaire*, 28, 1955, p. 81.

(2) P. GIROUD, A. GIROUD et M. MARTINET, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 49, 1956, p. 15.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE SEPTEMBRE 1963.

(*Suite.*)

nº 376, 1935, p. 110 : *A propos de la présence du nouveau système de bandes de l'azote, dites de Vegard-Kaplan, dans les spectres du ciel nocturne et de l'auréole boréale*, par GEORGES DÉJARDIN; nº 387, 1936, p. 74 : *Les nouvelles lampes réceptrices de radiotéléphonie*, par GEORGES DÉJARDIN; nº 395, 1936, p. 159 : *L'influence de la température sur le spectre d'absorption de l'ozone* (d'après les travaux récents). *Température de l'ozone atmosphérique*, par GEORGES DÉJARDIN; nº 401, 1937, p. 45 : *Dispositifs à cellule photoélectrique pour l'étude de la transmission spectrale de filtres absorbants. Exemples de déterminations*, par GEORGES DÉJARDIN et D. CAVASSILAS; nº 403, 1937, p. 65 : *Présentation de deux appareils simples et commodes pour la production de la lumière de Wood*, par GEORGES DÉJARDIN; nº 406, 1937, p. 95 : *La fabrication moderne des lampes réceptrices de radiotéléphonie*, par GEORGES DÉJARDIN; nº 410, 1937, p. 132 : *Tensiomètre radiophonique*, par JEAN DE ROUGEMONT et GEORGES DÉJARDIN; nº 411, 1937, p. 150 : *Le spectre d'absorption de l'ozone atmosphérique et la température de la haute atmosphère*, par GEORGES DÉJARDIN; nº 420, 1938, p. 97 : *A propos de la présence du sodium dans la haute atmosphère*, par RENÉ BERNARD et GEORGES DÉJARDIN; nº 422, 1938, p. 113 : *Tubes à hydrogène de grande puissance*, par GEORGES DÉJARDIN et DÉMÈTRE CAVASSILAS; nº 425, 1938, p. 142 : *Sur les spectres continus des gaz monoatomiques*, par GEORGES DÉJARDIN; nº 437, 1939, p. 123 : *Décharge lumineuse dans un gaz en présence de chlorure de sodium. Remarques sur l'origine du sodium atmosphérique*, par GEORGES DÉJARDIN et RENÉ FALGON; nº 441, 1940, p. 28 : *Sur la courbe d'énergie du spectre solaire*, par DANIEL CHALONGE et GEORGES DÉJARDIN; 29 extraits, 27 cm.

Annales de physique, s. d., p. 461 : *Spectres d'étincelle d'ordre supérieur de l'argon, du Krypton et du xénon*, par LÉON BLOCH, EUGÈNE BLOCH et GEORGES DÉJARDIN; Xe série, tome VIII, 1927, p. 424 : *Spectre du mercure dans l'ultraviolet lointain* (2 700 A-1850 A), par GEORGES DÉJARDIN; Xe série, tome XIII, 1930, p. 82 : *Spectre du xénon dans l'ultraviolet lointain* (2 700 A-1850 A), par GEORGES DÉJARDIN; Paris, Masson; 3 fasc. 23 cm.

Bulletin de l'Observatoire de Lyon, tome IX, 1927, p. 45 : *L'extrémité ultraviolette du spectre solaire et la couche d'ozone de la haute atmosphère*, par P. LAMBERT, GEORGES DÉJARDIN et D. CHALONGE. Trévoux, G. Patissier, 1927; 1 fasc. 24 cm.

Revue de l'Université de Lyon, 1928 : *La diffusion et la filtration du rayonnement solaire par l'atmosphère*, par GEORGES DÉJARDIN. 1929 : *Les cathodes des lampes électroniques*, par GEORGES DÉJARDIN; 1931 : *Les cellules photoélectriques* (Propriétés, construction, applications), par GEORGES DÉJARDIN. Lyon, Secrétariat de l'Université, 3 fasc. 25 cm.

Société française et d'histoire naturelle de Genève, vol. 45, nº 1, 1928, p. 41 : *Applications spectroscopiques récentes de la décharge sans électrodes*, par GEORGES

DÉJARDIN; vol. 46, n° 1, 1929, p. 30 : *Progrès réalisés dans la préparation et l'emploi des cathodes thermioniques*, par GEORGES DÉJARDIN; n° 287, 1930, p. 20 : *Polariscope simplifié pour l'étude de la trempe du verre*, par GEORGES DÉJARDIN; n° 288, 1930, p. 30 : *Nouveau procédé de préparation des cathodes à oxydes*, par GEORGES DÉJARDIN; vol. 48, n° 1, 1931 : *Utilisation dans l'ultraviolet des cellules photoélectriques à ampoule de verre*, et *Sur l'extension de la sensibilité spectrale des cellules photoélectriques sous l'action de l'oxygène*, par GEORGES DÉJARDIN; 6 extraits 23 cm.

Filament spécial pour émissions électroniques, par GEORGES DÉJARDIN. Brevet d'invention n° 665.482, s. d.; 3 feuilles dactylographiées 27 cm.

Cellule photoélectrique en verre sensible aux radiations ultraviolettes, par GEORGES DÉJARDIN et MAURICE-P. WARIN. Brevets d'invention n° 692.007 du 15 mars 1930 et n° 40.053 du 19 février 1931; 3 feuilles photocopiées 23,5 cm.

Cellules photoélectriques dont la cathode est constituée par plusieurs métaux alcalins, par GEORGES DÉJARDIN et MAURICE-P. WARIN. Brevet d'invention n° 697.330 du 13 juin 1930; 3 feuilles photocopiées 23,5 cm.

Extension vers les grandes longueurs d'onde de la sensibilité des cellules photoélectriques au potassium, par GEORGES DÉJARDIN. Brevet d'invention n° 697.331, du 13 juin 1930; 3 feuilles photocopiées 23,5 cm.

Méthode générale de sensibilisation aux radiations ultraviolettes des cellules photoélectriques à ampoule de verre, par GEORGES DÉJARDIN et JEAN-M. THOVERT. Brevet d'invention n° 710.840, du 16 juin 1931; 3 feuilles photocopiées 23,5 cm.

Revue trimestrielle canadienne, 1932 : *Utilisation des cellules photoélectriques à ampoules de verre pour l'étude des radiations ultraviolettes*, par GEORGES DÉJARDIN. *L'effet photoélectrique sélectif*, par GEORGES DÉJARDIN. *Les cellules photoélectriques*, par GEORGES DÉJARDIN. 1936 : *L'ozone atmosphérique*, par GEORGES DÉJARDIN; n° 87, 1936 : *Le spectre continu moléculaire de l'hydrogène*, par GEORGES DÉJARDIN; Montréal, École polytechnique; 5 fasc. 23 cm.

Applications spectroscopiques de la décharge sans électrodes, par GEORGES DÉJARDIN. Reprinted from *Canadian journal of research*, t. 7, 1932, p. 556; 1 fasc. 25,5 cm.

Revue générale de l'électricité, tome XXXIII, des 7 et 14 janvier 1933 : *Procédés modernes de fabrication des cellules photoélectriques*, par GEORGES DÉJARDIN; tome XXXIV, des 21 et 28 octobre 1933 : *Propriétés générales des cathodes photoélectriques*, par GEORGES DÉJARDIN; 2 extraits photocopiés, 24 cm.

Physical Review, t. 44, 1933, p. 316 : *The photoelectric properties of magnesium Layers*, by GEORGES DÉJARDIN and R. SCHWÉGLER; 1 page photocopiée 23,5 cm.

Dispositifs de sécurité actionnés à l'aide de cellules photoélectriques, par GEORGES DÉJARDIN; 1 fasc. s. d., 27 cm.

(*A suivre.*)